

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH†-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-
ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-
OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-
GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT ·
E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-
BERLIN · P. WENGER-GENÈVE · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTFÜHRUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
GRAZ

BAND XXXII, DRITTES U. VIERTES HEFT
MIT 30 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 29. SEPTEMBER 1944)



WIEN
SPRINGER-VERLAG
1944

Mikrochem.

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3–5 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“
Wien I, Schottengasse 4.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Springer-Verlag OHG. in Wien I

XXXII. Band

Inhaltsverzeichnis

3. u. 4. Heft

	Seite
Hurka, W. Die photometrische Bestimmung von weißem Phosphor...	127
Lindner, J. Zur Verwendung des Zimtsäurechlorids für die maßanalytische Wasserbestimmung	133
Pavelka, F. Über eine neue Technik der Mikroexsikkation	141
Opfer-Schaum, R. und M. Piristi. Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen	148
Lindner, J. Zur maßanalytischen Wasserbestimmung mit Naphthyl-oxychlorphosphin	155
Brandstätter, Maria. Zur Gehaltsbestimmung von Gemischen zweier Aldehyde oder Ketone	162
Hurka, W. Die Bestimmung von Aneurin in lecithinhaltigen Massen	167
Fischer, R. und G. Kocher. Zur Identifizierung kleinster Flüssigkeitsmengen durch die Mikrobrechungsindexbestimmung	173
Fischer, R. und G. Kocher. Zur Brechungsindexbestimmung von Mineralien	187
Kuraš, M. Mikrogravimetrische Ni-Bestimmung mit Oxalendiamidoxim	192
Jakl, Frieda. Eine objektive Mikrobestimmung von Fluor	195
Hurka, W. Die chemische Bestimmung des Tocopherols	210
Hurka, W. Die Einwirkung von Kupfersalzlösungen auf weißen Phosphor	224
Skalos, Georg. Die „Ein“-Tropfen-Reaktion	233
Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Vanadin und Uran mit nachfolgender Bestimmung des Vanadins als Silberorthovanadat	245

Die photometrische Bestimmung von weißem Phosphor.

Von
W. Hurka.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. April 1944.)

Zur Bestimmung von elementarem Phosphor sind eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden. Als einfache Vergleichsmethode hat sich das Verfahren von *F. Vieböck*¹ in unseren Laboratorien bewährt. Der Verfasser oxydierte den Phosphor mit Jod in einer gepufferten Lösung quantitativ zu Phosphorsäure. Das nichtverbrauchte Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, das Jod durch Brom zu ersetzen und die weiteren Bestimmungen nicht titrimetrisch, sondern photometrisch durchzuführen. Die gute Reaktionsfähigkeit zwischen Brom und Phosphor ist bekannt und z. B. in der Arbeit von *B. Stempel*² verwertet worden. Dieser Autor oxydierte „Phosphorus solutus“ in einem Erlenmeyerkolben mit einer Brom-Natriumbromid-Methanollösung bei Anwesenheit von Chloroform als Lösungsmittel. Als Oxydationsmittel wurde eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die energische Reaktion, die beim Zusammentreffen von Phosphor mit Brom auftritt, führt zur Bildung von Phosphorbromiden, die in kleinen Mengen dampfförmig entweichen. Dadurch können unter Umständen Verluste bis zu 30% auftreten. Überschichtet man aber das Reaktionsgemisch mit Wasser, so werden die Phosphorbromide zu nicht flüchtigen Verbindungen zersetzt und die Umsetzung ist für die vorliegende quantitative Bestimmung brauchbar.

Prinzip der Methode.

In einem Reagensglas wird der Phosphor oder die Phosphorlösung unter Wasser eingewogen. Man versetzt zur Oxydation mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Es wurden zwei Möglichkeiten geprüft: 1. Das Reaktionsgemisch wird in einen Erlenmeyerkolben ge-

¹ *F. Vieböck*, Z. analyt. Chem. **112**, 128 (1938).

² *B. Stempel*, Z. analyt. Chem. **112**, 127 (1938).

spült und der Schwefelkohlenstoff und das Brom durch Erwärmen ausgetrieben. 2. Das Reaktionsgemisch spült man in einen Mikrokjeldahlkolben, setzt Salpetersäure und Schwefelsäure zu und treibt das überschüssige Brom durch Kochen aus. In beiden Fällen wird die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und mit Molybdänsäure das Phosphat photometrisch bestimmt.

Reagenzien.

1. *Brom p. a.* 2. *Tetrachlorkohlenstoff.* Das Oxydationsgemisch stellt man durch Einwägen von 1 g bzw. 4 g Brom in 10 g Tetrachlorkohlenstoff her. 3. *Salpetersäure konz. ($D = 1,42$).* 4. *Schwefelsäure konz. ($D = 1,84$).* 5. *Natriumhydrogensulfitlösung 7%ig.*³ 6. *Hydrochinonlösung.* In 1 Liter Wasser, dem man 1 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt hat, löst man 20 g Hydrochinon. Man bewahrt diese Lösung in einer braunen Flasche auf. Eine leichte Gelbfärbung stört nicht. Braune Lösungen dürfen nicht mehr verwendet werden. 7. *Carbonat-Sulfitlösung.* In 50 ml Wasser werden 7,5 g wasserfreies Natriumsulfit gelöst (Lösung A). In 160 ml Wasser löst man 40 g Natriumcarbonat (Lösung B). Vor Gebrauch mischt man 25 ml Lösung A mit 500 ml Lösung B und erhält nach dem Filtrieren eine gebrauchsfertige Carbonat-Sulfitlösung. Sie ist zwei Wochen haltbar. 8. *Molybdänsäure.* 50 g gepulvertes Ammoniummolybdat werden in 1 Liter etwa 1 n-Schwefelsäure gelöst. Um die Reinheit festzustellen, fügt man zu 5 ml dieser Lösung 5 ml Hydrochinonlösung. Nach 5 Minuten versetzt man mit 25 ml Carbonat-Sulfitlösung. Das Gemisch muß farblos bleiben.

Ausführung der Bestimmung.

In ein Reagensglas (etwa 116 zu 12 mm) gibt man 3 ml Wasser, tropft den in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor in das Wasser ein und wägt die eingetropfte Lösung. Es kann aber auch weißer Phosphor unmittelbar unter Wasser eingewogen werden. Nun unterschichtet man vorsichtig mit 2 ml der Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung. Es kann nach zwei verschiedenen Verfahren vorgegangen werden:

1. Nach 5 Minuten Stehen spült man das Reaktionsgemisch in einen 100 ml fassenden Erlenmeyerkolben. Man erwärmt über freier Flamme unter Umschütteln vorsichtig, bis kein Geruch nach Brom vorhanden, bzw. der ganze Schwefelkohlenstoff ausgetrieben ist. Die Lösung wird in einen 100 ml fassenden Meßkolben gespült. 10 ml davon werden in der weiter unten angegebenen Weise zur photometrischen Bestimmung verwendet.

³ Reagenzien 5 bis 8 und photometrische Bestimmung nach R. D. Bell und A. Doisy, J. biol. Chemistry 44, 55 (1920). — C. Urbach, Biochem. Z. 239, 28 (1931); 268, 457 (1934). Alle nach K. Plötner, Klinische Colorimetrie. Jena 1940.

2. Nach 5 Minuten Stehen spült man die Mischung in einen Mikrokjeldahlkolben, setzt vorsichtig 1 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml konz. Salpetersäure zu und erhitzt so lange, bis alles Brom entfernt ist und keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Man läßt erkalten, fügt 2 ml Wasser zu und erhitzt wieder. Diese Operation wiederholt man noch ein zweites Mal. Dann spült man die Lösung in einen 100 ml fassenden Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. 10 ml dieser Lösung werden in einen 100-ml-Meßkolben eingebracht, 20 ml Wasser hinzugegeben und mit Natronlauge unter Anwendung eines kleinen Streifens Lackmuspapier neutralisiert. Dann folgen: 5 ml Natriumhydrogensulfit 7%ig, 5 ml Molybdänsäurelösung, 5 ml Hydrochinonlösung und nach 5 Minuten 32 ml Carbonat-Sulfitlösung. Man füllt zur Marke auf und mischt durch. Gemessen wird mit dem Filter S 61, nachdem die Lösung 10 Minuten bestrahlt worden ist. Als Vergleichslösung dient Wasser.

Versuche.

Für die Versuche wurde eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff verwendet. Der Phosphorgehalt betrug im einen Falle 575 mg-% (Tabelle I, Kreise in Abb. 1) und im anderen Falle 625 mg-% (Tabelle II, ausgezogene Kurve in Abb. 1). Der Phosphor wurde zunächst nach *F. Vieböck* bestimmt und diese Werte als Beziehungswerte genommen. Die Abb. 1 (Kreise) und die Tabelle I geben die durchgeführten Versuche wieder. In der ersten Versuchsreihe wurden Phosphormengen zwischen 0,612 und 3,750 mg bestimmt. In der Tabelle ist in der ersten Spalte die Einwaage der Schwefelkohlenstoff-Phosphor-Lösung angegeben. Die zweite Spalte enthält die Milligramm Phosphor, die in der Schwefelkohlenstoff-Phosphor-Einwaage enthalten sind. Die dritte Spalte enthält die Extinktion und die vierte Spalte den Quotienten: eingewogener Phosphor/Extinktion. Dieser Wert mal 100 ist gleich dem Extinktionskoeffizienten k , das ist die auf die Schichtdicke 1 cm reduzierte Extinktion. Es wurde stets mit der 1-cm-Küvette gemessen. Der k -Wert beträgt im Mittel 543. Man berechnet die Milligrammprozent Phosphor nach der

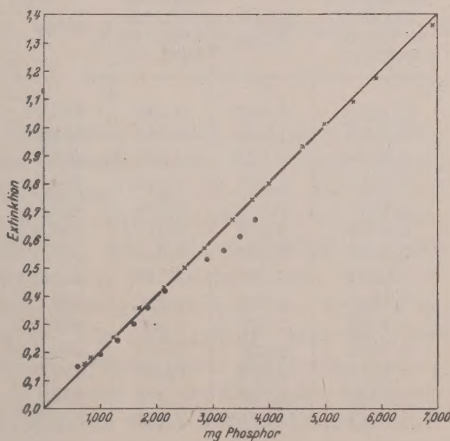


Abb. 1.

Gleichung $c = 543 \cdot E \text{ mg.}\%$ P. Aus der Tabelle I entnimmt man, daß die k -Werte eine Tendenz zum Ansteigen besitzen. Dies würde darauf hindeuten,

Tabelle I.

Einwaage in g Phosphor in Schwefel- kohlenstoff	Phosphor in mg	Extinktion Schicht- dicke 1 cm Filter S 61	k -Wert
1,065	0,612	0,145	422,1*
1,722	0,990	0,190	521,0
2,243	1,290	0,240	537,5
2,765	1,590	0,300	530,0
3,245	1,866	0,360	518,0
3,774	2,170	0,410	529,3
5,044	2,904	0,525	552,5
5,530	3,180	0,560	567,8
6,035	3,470	0,610	568,9
6,522	3,750	0,670	559,7

Tabelle II.

Einwaage in g Phosphor in Schwefel- kohlenstoff	Phosphor in mg	Extinktion Schicht- dicke 1 cm Filter S 61	k -Wert
0,1355	0,846	0,180	470,0*
0,2005	1,253	0,250	501,2
0,2840	1,775	0,360	493,1
0,3410	2,132	0,425	501,6
0,4030	2,519	0,500	503,8
0,4605	2,878	0,575	502,9
0,5400	3,375	0,670	503,7
0,5935	3,709	0,740	501,2
0,6445	4,028	0,800	503,5
0,7420	4,638	0,930	408,7
0,8065	5,040	1,010	499,0
0,8755	5,472	1,090	502,0
0,9420	5,888	1,170	503,1
1,1055	6,906	1,360	507,8

daß das *Lambert-Beersche* Gesetz nicht exakt gilt. Diese Annahme trifft nicht zu, da von anderer Seite die Gültigkeit des Gesetzes für Phosphatlösung schon wiederholt unter Beweis gestellt worden ist. Das Ansteigen ist vielmehr durch die Methodik begründet. Dies wird weiter unten näher ausgeführt. Der für die Bestimmung des Phosphors gefundene Extinktionskoeffizient k weicht von dem für Phosphatlösungen (berechnet aus Phosphor) ermittelten um + 35 ab, da für diese Lösungen ein k von 508 gefunden wurde. Diese Differenz erklärt sich dadurch, daß nicht der gesamte Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wurde.

Die Tabelle II und die ausgezogene Kurve in Abb. 1 zeigen die Werte, die man erhält, wenn man nach der zweiten Variante, also mit Veraschung arbeitet. In diesem Fall wurde als Oxydationsgemisch eine Lösung von 4 g Brom in 10 g Tetrachlorkohlenstoff gewählt. Man sieht, daß das k nur kleine

Schwankungen zeigt, die innerhalb der Meßfehler liegen. Der Mittelwert unter Ausschluß der ersten Bestimmung beträgt 501,9. Man sieht, daß für den Wert unter 1 mg Phosphor der k -Wert niedriger ist. Ein Ansteigen des k -Wertes mit steigenden Phosphormengen wird bei Anwendung dieses Verfahrens nicht beobachtet. Daraus kann folgendes

* Scheidet aus.

geschlossen werden: Der Anstieg des k -Wertes bei der Methode ohne Veraschung ist darauf zurückzuführen, daß die Oxydation mit steigenden Phosphormengen bei Anwendung einer Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung nicht ganz vollständig verläuft. Verascht man jedoch noch zusätzlich, so wird die kleine Menge nicht oder nicht vollständig oxydierten Phosphors quantitativ in Phosphorsäure übergeführt. Dies ergibt sich aus dem k -Wert von 502. Dieser weicht von dem für reine Phosphatlösungen ermittelten Wert von 508 nur um einen Betrag ab, der innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, die bei photometrischen Verfahren erreicht werden kann.

Der Gedanke lag nahe, als Oxydationsmittel auch eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zu versuchen. Durch Einleiten von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Lösung hergestellt, die in 10 g dieses Lösungsmittels etwa 3 g Chlor enthielt. Wir haben zunächst die Versuche so durchgeführt, wie unter „Ausführung der Bestimmung“ angegeben. Und zwar wurde

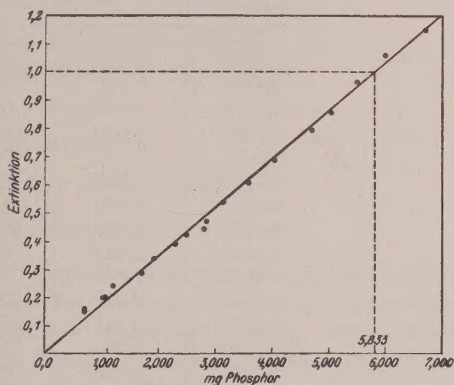


Abb. 2.

sowohl nach der Variante ohne Veraschung als auch nach dem Verfahren mit Veraschung gearbeitet. Die Versuche ohne Veraschung zeigten, daß die Erfassung nicht ganz quantitativ ist, sie führt allerdings zu einem für die Bestimmung geeigneten Gleichgewicht, das die Messung innerhalb der Untersuchungsgrenzen von 0,673 bis 6,716 mg ohne weiteres gestattet. Der Mittelwert aus 18 Bestimmungen für k beträgt 583,3. Es wurden Versuche durchgeführt, um eine Annäherung an den k -Wert von 508 zu erreichen. Dies gelang nicht. Auch nach dem Veraschen bleibt der k -Wert 583,3. Daraus kann geschlossen werden, daß geringe, stets gleichbleibende Verluste bei der Oxydation auftreten. Man kann aber gerade die Oxydation mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zur Bestimmung heranziehen, weil der k -Wert eine für unsere Zwecke genügende Konstanz aufweist und weil durch den Wegfall der Veraschung die Bestimmung in kürzester Zeit möglich ist. Die Dauer einer Phosphorbestimmung beträgt etwa 20 Minuten. Die experimentelle Durchführung — darauf wurde schon hingewiesen — ist unter „Ausführung der Bestimmung“, Punkt 1, angegeben. Man verwendet an Stelle der Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung eine Chlorklösung. Die durchgeführten Versuche geben Tabelle III und Abb. 2. wieder. Betrachtet

man die Abb. 2, so sieht man, daß bei niederen Phosphorwerten auch die k -Werte unter dem Mittelwert liegen; die Punkte liegen daher oberhalb der Eichgeraden. Bei Einwaagen über 2 mg liegen die Punkte überwiegend unter der Geraden, die k -Werte sind also etwas höher als der

Tabelle III.

Einwaage in g Phosphor in Schwefel- kohlenstoff	Einwaage Phosphor in mg	Extinktion	k -Wert
0,1170	0,673	0,160	420,7*
0,1250	0,736	0,150	490,7
0,1830	1,052	0,200	526,0
0,1860	1,070	0,200	535,0
0,2030	1,167	0,240	486,2
0,2930	1,685	0,285	591,1
0,3370	1,938	0,335	578,5
0,3980	2,289	0,390	587,0
0,4420	2,542	0,420	605,2
0,4890	2,812	0,440	639,4
0,4940	2,840	0,470	604,3
0,5480	3,151	0,535	589,0
0,6260	3,600	0,605	595,1
0,7060	4,060	0,685	592,7
0,8240	4,738	0,790	599,8
0,8830	5,076	0,855	593,7
0,9620	5,532	0,960	576,3
1,0440	6,003	1,060	566,3
1,1680	6,716	1,150	584,0

Mittelwert. Daß die Eichgerade den Mittelwert gut wiedergibt, läßt sich gut darstellen: Der k -Wert beträgt im Mittel 583,3. Legt man also durch die Extinktion 1,0 eine Horizontale und schneidet mit dieser die Eichgerade, so muß das Lot von diesem Schnittpunkt auf der Abszisse den Wert 5,833 mg treffen. Dies ist auch tatsächlich der Fall. In Abb. 2 ist das durch gestrichelte Geraden angedeutet.

Frl. *Maria Bierbaum* und Frl. *Edith Heuer* danke ich für die Mitarbeit.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das die photometrische Bestimmung von elementarem weißem Phosphor gestattet. Als Oxydationsmittel wird eine Lösung von Chlor bzw. Brom in Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Es werden Mengen von 0,6 bis 7,0 mg bestimmt. Die Dauer einer Bestimmung beträgt etwa 20 Minuten.

* Scheidet aus.

Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Zur Verwendung des Zimtsäurechlorids für die maßanalytische Wasserbestimmung.

Von

J. Lindner.

(Eingelangt am 13. Mai 1944.)

(Vorbemerkungen.)

An Stelle des von J. Lindner¹ verwendeten Naphthyloxychlorphosphins ist von C. J. van Nieuwenburg² das Zimtsäurechlorid als Umsetzungsmittel für den Zweck der maßanalytischen Wasserbestimmung vorgeschlagen und von A. Lacourt³ mit gutem Erfolg bei der Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen auf Grundlage des Hydrierungsverfahrens nach *ter Meulen* verwertet worden. J. Lindner und G. Zienert⁴ haben dadurch veranlaßt in einer vor kurzem mitgeteilten Arbeit die Verwendbarkeit des Zimtsäurechlorids im Vergleich zum Naphthyloxychlorphosphin untersucht mit dem Ergebnis, daß es für den Zweck als geeignet, aber nicht als gleichwertig mit dem letzteren bezeichnet werden könne. Bei der Feststellung der Wassermengen, die sich mit einer gegebenen Menge des Säurechlorids quantitativ zu Chlorwasserstoff umsetzen lassen, waren, von einem gelegentlich auftretenden Versagen des Reagens abgesehen, schwankende, von den Angaben *Lacourts* stark abweichende Werte erhalten worden, die auf die Mitwirkung nicht erkannter Einflüsse hingen. Die praktische Bedeutung des Verfahrens schien eine ergänzende Untersuchung zur Klärung dieser Frage und zur Feststellung zuverlässiger Versuchsbedingungen zu rechtfertigen.

¹ J. Lindner, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Berlin 1935. Vgl. auch Z. analyt. Chem. 66, 305 (1925) u. 86, 141 (1931).

² C. J. van Nieuwenburg, Mikrochim. Acta (Wien) 1, 72 (1936).

³ A. Lacourt, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 205, 280 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 4505; Bull. Soc. chim. Belgique 46, 428 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 4508.

⁴ J. Lindner und G. Zienert, Mikrochem. 31, 254 (1943).

A. Lacourt verwendet für die Umsetzung 1 ml (gleich 1,16 g) Zimtsäurechlorid in einem Absorptionsapparat mit Spirale bei 65 bis 70° und erneuert die Füllung, sobald ein Viertel davon zur Reaktion gelangt ist, was sich aus dem Verbrauch an Titrierflüssigkeit ergibt. Die Stärke des Wasserstoffstromes wird ohne besondere Begründung mit 20 ml in der Minute, d. i. 1,2 l in der Stunde angegeben. Vermutlich wurde diese große Stromstärke zur Sicherung eines Wasserstoffüberschusses beim Hydrierungsvorgang eingehalten. Lindner und Zienert wandten dagegen, da es sich um einen Vergleich des Zimtsäurechlorids mit dem Naphthyl-oxychlorphosphin handeln sollte, als Behälter den „Phosphinhahn“ nach der Beschreibung Lindners mit etwa 3 g Füllung an und arbeiteten mit einem Luftstrom von 200 ml in der Stunde wie beim Vorgang der maßanalytischen Elementaranalyse.⁵ Dabei erwies sich das Zimtsäurechlorid nicht bis zu einem Viertel seines gesamten Umsetzungsvermögens (theoretisch 54 mg H₂O oder 60 ml 0,1 n-Lauge auf 1 g des Chlorids) als verwendbar, es machten sich vielmehr schon bei viel geringerer Erschöpfung negative Abweichungen in den Wasserbestimmungen bemerkbar. Stichproben mit größerer Stromstärke ließen erhöhte Abgänge in Erscheinung treten. In einem extremen Falle wurden mit einem Präparat von Anfang an zu geringe Werte erhalten.

Allgemein wurde demnach eine schwankende Neigung zu unvollständigen Umsetzungen beobachtet. Zur Erledigung des letzterwähnten, extremen Falles kann vorgreifend erwähnt werden, daß das bei jenen Bestimmungen verwendete Reagens a. a. O. zuverlässig als einheitliches und unzersetztes Zimtsäurechlorid identifiziert worden ist.⁶ Die Vermutung eines katalytisch wirkenden, von der Synthese herrührenden Begleitkörpers, der dem letzteren Präparat wegen der mehrfachen Destillation möglicherweise fehlte, gab zu neuerlichen Versuchen mit wiederholt destilliertem Zimtsäurechlorid Anlaß, ohne daß das auffällige Versagen wieder hervorgerufen werden konnte. In zwei Fällen sind zwar auch bei den neuen Versuchen die ersten Wasserbestimmungen mit frischen Füllungen von Zimtsäurechlorid etwas zu niedrig ausgefallen (s. Tabelle I und II), ganz abweichend vom sonstigen Gang in den gefundenen Zahlenwerten. Auf eine weitere Verfolgung dieser Frage mußte jedoch um so mehr verzichtet werden, da eine genaue Wiederherstellung der früheren Versuchsbedingungen wegen Ausscheidens des Mitarbeiters nicht mehr möglich war.

Versuche.

Um die Ursachen der widersprechenden Versuchsergebnisse aufzudecken, wurden Wasserbestimmungen mit Zimtsäurechlorid unter entsprechenden Änderungen der Versuchsbedingungen vorgenommen. Bezüglich Einrichtung und Ausführung der Versuche kann zunächst auf die vorangegangene Arbeit von Lindner und Zienert verwiesen werden, doch zielten die Versuche hier nicht auf Erlangung möglichst genauer

⁵ Vgl. Fußnote 1.

⁶ Vgl. Fußnote 4.

Werte ab. Titriert wurde wieder unter Verwendung von Phenolphthalein.⁷ Zur Erlangung eindeutiger Ergebnisse kam es darauf an, die Versuche, abgesehen von den planmäßig geänderten Bedingungen, in möglichst vollkommener Übereinstimmung durchzuführen. Auf Grund von Anhaltspunkten, die zum Teil in besonderen Vorversuchen gewonnen worden waren, wurden einige Versuchsserien durchgeführt, die im folgenden in Tabellenform wiedergegeben werden und die Darlegung der maßgebenden Einflüsse erlauben.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in den Tabellen in Milliliter der verbrauchten 0,1 n-Lauge angegeben. (Auf 1 ml entfallen 0,9008 mg H₂O.) Die Blindwerte betrugen bei 200 ml/h Stromstärke etwa 0,005, bei 1000 ml/h Stromstärke etwa 0,010 ml 0,1 n-Lauge in der Stunde und sind bei den angeführten Zahlen schon in Abzug gebracht. Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Ölbad zur Erwärmung des Phosphinhahnes. In der vierten Spalte ist angegeben, wieviel Prozent des Zimtsäurechlorides bereits durch die Wassereinwirkung in Säureanhydrid umgewandelt, daher erschöpft waren. Der Verbrauch an Titrierflüssigkeit ist für zwei bis drei aufeinanderfolgende Zeitabschnitte gesondert angegeben, um die Verschiedenheit im Auftreten des Chlorwasserstoffes zum Ausdruck zu bringen.

Tabelle I. Wasserbestimmungen.

Zimtsäurechlorid: bei Versuch 1 bis 3 2,7 g Stromstärke 200 ml/h.
bei Versuch 4 bis 9 3,0 g

	mg BaCl ₂ · 2H ₂ O	Temperatur	Erschöpfung des Chlorids %	ml 0,1 n-Lauge				gefunden in %	
				ber.	gefunden			in 1½ St.	in 2½ St.
					1½ St.	1 St.	im ganzen		
1	24,41 ₅	65—68°	0—2,5	4,161	4,082	0,014	4,096	98,1 ?	98,4 ?
2	22,68	69—70°	—4,8	3,714	3,683	0,029	3,712	99,2	99,95
3	24,43	60°	—7,2	4,000	3,650	0,273	3,923	91,2	98,1
4	24,08	64—65°	0—2,2	3,943	2 St. 3,939	1 St. 0,013	im ganzen 3,952	2 St. 99,9	3 St. 100,2
5	30,13	63°	—4,9	4,934	4,905	0,007	4,912	99,4	99,5
6	29,43	65°	—7,6	4,819	4,744	0,050	4,794	98,4	99,5
7	29,65	63°	—10,3	4,855	2 St. 4,403	2 St. 0,383	4,786	90,7	98,6
8	29,69	69°	—13,0	4,861	4,644	0,211	4,855	95,5 ₅	99,9
9	29,96	75°	—15,7	4,905	4,620	0,295	4,915	94,2	100,2

⁷ Bei den Flüchtigkeitsbestimmungen in der vorangegangenen Arbeit war die Verwendung von Phenolphthalein unumgänglich. Bei den Wasserbestimmungen dürfte, entsprechende Berücksichtigung bei der Titerstellung vorausgesetzt, die Verwendung von Methylrot zulässig sein, wenn nicht

Tabelle II. Wasserbestimmungen.
Zimtsäurechlorid 2,85 g, Ölbadtemperatur 65 bis 67°.

	mg BaCl ₂ · 2H ₂ O	Strom- stärke	Erschöpf- fung des Chlorids %	ml 0,1 n-Lauge					ge- funden in %	
				ber.	gefunden					
					1. St.	2. St.	Nachlauf	im ganzen		
1	28,92	400	0 -2,8	4,736	4,683	0,013		in 2 St.	4,696	99,15
2	30,09	1000	—5,7	4,928	4,896	0,015			4,911	99,7
3	30,59	1000	—8,6	5,008	4,975	0,030			5,005	99,95
4	30,02	1000	—11,7	4,917	4,900	0,015			4,915	100,0
5	30,27	400—1000	—14,4	4,957	4,712	0,221			4,933	99,5
6	30,29	600—1000	—17,3	4,960	4,694	0,260			4,954	99,9
7	30,17	200	—20,2	4,941	s. u.					100,1
8	30,36	1000	—23,1	4,971	4,233	0,621	0,033 in 1 ^h		4,887	98,3 ?
9	30,43	1000	—26,0	4,983	4,094	0,655	0,066 in 1 ^h		4,815	96,6 ?

Verlauf von Versuch 7: Bei Stromstärke 200 ml/h in je 2 Stunden 3,488, 1,233, 0,200, im ganzen in 6 Stunden 4,921 ml; bei Stromstärke 1000 ml/h in 1 Stunde noch 0,026, insgesamt 4,947 ml = 100,1%.

Tabelle III. Wasserbestimmungen.
Zimtsäurechlorid 2,85 g, Stromstärke 1000 ml/h, Temperatur 66 bis 67°.

	mg BaCl ₂ ·2H ₂ O	Erschöpfung des Chlorids %	ml 0,1 n-Lauge					ge- funden in %
			ber.	gefunden				
				1. St.	2. St.	Nachlauf	im ganzen	
1	30,09	0,0— 2,9	4,928	4,915	0,017		4,932 in 2 ^h	100,1
2	60,35	— 8,7	9,883	9,902	0,010		9,912 „ 2 ^h	100,3
3	30,08	—11,5	4,927	4,913	0,017		4,930 „ 2 ^h	100,1
4	60,41	—17,3	9,893	9,725	0,184		9,909 „ 2 ^h	100,2
5	30,14	—20,2	4,937	4,815	0,130		4,945 „ 2 ^h	100,2
6	60,30	—26,0	9,875	8,276	1,424	0,065 in 1 ¹ / ₂ h	9,765 „ 3 ¹ / ₂ h	98,9
7	30,04	—28,9	4,920	4,166	0,596	0,130 „ 3 ^h	4,892 „ 5 ^h	99,4 ?
8	30,04	—31,8	4,920	3,977	0,505	0,080 „ 7 ^h	4,562 „ 9 ^h	92,7 ?

Neben dem Reaktionsverlauf der Wassereinwirkung auf das Säurechlorid war der Ablauf der zweiten Reaktionsstufe, der Reaktion zwischen Säure und Säurechlorid (s. u.), von gesondertem Interesse und wurde unter übereinstimmenden Umständen ermittelt. 2,55 g Zimtsäurechlorid wurden im Phosphinhahn im Luftstrom auf 65° erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung auf den Blindwert nach den obigen Feststellungen

größtmögliche Genauigkeit erstrebt wird. Dies darum, weil die im Verlaufe einer einzelnen Bestimmung in die Vorlage gelangende Zimtsäure im Vergleich zum auftretenden Chlorwasserstoff zu gering ist, um den Indikatorumschlag weitgehend zu beeinflussen.

gefallen war. Im geschmolzenen Säurechlorid wurden darauf 0,151 g freie Zimtsäure aufgelöst und bei 200 ml/h Stromstärke das Auftreten von Chlorwasserstoff verfolgt. Die verwendeten Mengen entsprechen einem molaren Verhältnis von 1:15, nach Ablauf der Reaktion ist daher auf 14 Mol Säurechlorid 1 Mol Säureanhydrid vorhanden und die Mischung enthält demnach, in Äquivalenten berechnet, 12,5% Anhydrid. Der nach 4 Stunden noch nicht fortgeleitete Chlorwasserstoff wurde bei 90° verflüchtigt, worauf der Versuch mit weiteren 0,151 g Säure wiederholt wurde. Damit ergeben sich schließlich 25% Anhydridgehalt. Als wesentlich an diesen beiden Versuchen ist erstens der Zeitbedarf der Umsetzungen an sich und zweitens der Unterschied des Verlaufes beim ersten und zweiten Versuch zu betrachten.

Tabelle IV. HCl-Entwicklung aus 2,55 g Zimtsäurechlorid und zweimal 0,151 g Zimtsäure bei 65° und Stromstärke 200 ml/h.

Anhydridgehalt	Zeit	1. St.	2. St.	3. St.	4. St.	1½ St., 90°	im ganzen
0,0—12,5%	ml 0,1n-Lauge	7,37	1,66	0,90	0,21	0,06	10,2
12,5—25,0%	ml 0,1n-Lauge	3,9	2,3	1,5	1,3	1,2	10,2

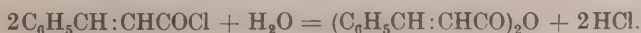
V Versuchsergebnisse.

Als allgemeine Erscheinung kann in den aufgezählten Versuchen wieder eine Neigung zum Auftreten negativer Abweichungen festgestellt werden. Unter den maßgebenden Einflüssen steht an erster Stelle die Temperatur. Schon Temperaturerhöhungen von einigen Graden bewirken deutlich ein rascheres und vollständigeres Auftreten des berechneten Chlorwasserstoffes und umgekehrt (Tabelle I).

In gleichem Sinne wirkt höhere Stromstärke. Eine Stromstärke von 1000 ml/h (und offenbar noch darüber) hat keine Verluste an zugeführtem Wasser, dagegen eine weitgehende Beschleunigung im Auftreten des Chlorwasserstoffes im Gefolge (Tabelle II und III). In Übereinstimmung damit haben auch hier nicht angeführte Versuche, das Wasser in Verteilung auf größere oder geringere Luftmengen zuzuführen, keine Unterschiede in den Bestimmungen erkennen lassen.

Die Aufwendung größerer Mengen von Wasser bewirkt einen längeren Zeitbedarf für die Ableitung des gebildeten Chlorwasserstoffes, und zwar in höherem Maße, als bei einer physikalischen Lösung höherer Konzentration zu erwarten wäre. Bestimmung 4 und 6 in Tabelle III heben sich dadurch von 3, 5 und 7 ab.

Als vierter, unerwarteter Umstand macht sich schließlich eine verzögernde Wirkung des Säureanhydrids bemerkbar, das als letztes Reaktionsprodukt aus dem Säurechlorid hervorgeht.



Der Einfluß äußert sich schon nach wenigen Analysen, grundsätzlich wahrscheinlich schon mit dem ersten Auftreten von Anhydrid, und kommt bei aufeinanderfolgenden Analysen stufenweise mehr zur Geltung. Die Einflüsse von Temperatur, Stromstärke und Wassermenge werden dadurch in allen drei Tabellen teilweise verwischt. Als überragende Wirkung tritt in allen drei Tabellen hervor, daß die Chlorwasserstoffmengen in den ersten Zeitabschnitten der aufeinanderfolgenden Bestimmungen immer kleiner und die in den späteren größer werden.

Infolge dieser Erscheinung führt die Einhaltung einer Analysendauer, die an einem frischen Präparat ermittelt wurde, bei späteren Bestimmungen zu negativen Abweichungen und läßt auf eine Erschöpfung des Präparats schließen. Die Verzögerungen infolge vermehrten Anhydridgehaltes können trotz mäßiger Erhöhung der Stromstärke bei folgenden Bestimmungen stärker hervortreten und zur Annahme einer unvollständigen Aufnahme des Wassers als Folge zu großer Stromgeschwindigkeit verleiten. Indessen sind bestimmte Schlußfolgerungen dieser Art in der Mitteilung von *Lindner* und *Zienert* nicht aufgestellt worden, offenbar ist aber *C. J. van Nieuwenburg* nach Versuchen mit frischen Präparaten zum Urteil gelangt, daß Zimtsäurechlorid zum Vorteil vor Naphthyloxychlorphosphin keinen Chlorwasserstoff festhalte. Bei den Versuchen *Lacourts* konnte sich die Wirkung des Anhydrids wegen der gewählten hohen Stromstärke nicht auffällig bemerkbar machen.

Nach den Versuchen von Tabelle II und III kann das Zimtsäurechlorid bei der Versuchstemperatur von 65 bis 70° bis etwa zu einem Fünftel seines theoretischen Umsetzungsvermögens für Wasserbestimmungen ausgewertet werden, was einem Verbrauch von 12 ml 0,1 n-Lauge oder rund 11 mg Wasser auf 1 g des Reagens entspricht. Dies setzt jedoch die hohe Stromgeschwindigkeit von 1 Liter in der Stunde voraus, die sich in vielen Fällen, wie z. B. bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, verbieten würde. Das Ergebnis steht im übrigen mit der Angabe *Lacourts*, Auswertung bis zu einem Viertel bei Stromstärke 1,2 l/h, in befriedigender Übereinstimmung.

Eine höhere Ausnutzbarkeit des Säurechlorids wäre in gleicher Weise bei niedriger Stromstärke durch Erhöhung der Temperatur erreichbar. Der Vorgang ist jedoch mit einem störenden Überdestillieren des Umsetzungsmittels in die kühleren Teile der Apparatur verbunden, wie sich übrigens auch bei den letzten Versuchen nach Tabelle II und III beträchtliche Mengen von Säurechlorid und Anhydrid im Ableitungsrohr des Phosphinhahnes abgesetzt hatten. Außerdem kam es zur Ausscheidung kristallisierten Anhydrids im Behälter selbst, die Störungen bewirkte und die letzten Werte unsicher erscheinen läßt. In allen diesen Punkten erweist sich das Naphthyloxychlorphosphin in klarer Weise dem Zimtsäurechlorid überlegen.

Die vollständige Umsetzung des Wassers, selbst bei teilweise erschöpftem Säurechlorid und hoher Stromstärke, läßt annehmen, daß sich die Reaktion der ersten Stufe,



sehr rasch abspielt. Das langsame Auftreten der letzten Teile des Chlorwasserstoffes kann keinesfalls auf einem gesteigerten Lösungsvermögen des Umsetzungsmittels für HCl beruhen und muß vielmehr auf die zweite Reaktionsstufe,



zurückgeführt werden. Der langsame Verlauf dieser letzteren Reaktion wird durch die Versuche nach Tabelle IV bewiesen, er erweist sich ferner als abhängig vom Anhydridgehalt des Umsetzungsmittels, wie ebenfalls sowohl die Wasserbestimmungen als insbesondere auch die Versuche von Tabelle IV erkennen lassen. Diese Wirkung des Anhydrids führt zu folgendem Schluß auf den Reaktionsmechanismus der Umsetzung:

Betrachtet man die Reaktion der zweiten Stufe als einseitig,



so müßte die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung $\frac{dx}{dt}$ durch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k [\text{RCOOH}][\text{RCOCl}]$ wiederzugeben sein. Die geringe Abnahme der Konzentration $[\text{RCOCl}]$ könnte jedoch in diesem Zusammenhang keine ausreichende Erklärung für die starke Verzögerung bei den aufeinanderfolgenden Bestimmungen bieten. Es muß vielmehr die Umkehrbarkeit der Reaktion mit Gleichgewichtseinstellung

$$[\text{HCl}] = k' \frac{[\text{RCOOH}][\text{RCOCl}]}{[(\text{RCO})_2\text{O}]}$$

zugrunde gelegt werden, an der sich auch das Säureanhydrid beteiligt und dem der Chlorwasserstoff nach Maßgabe der Stromgeschwindigkeit laufend entzogen wird. Das „Festhalten“ des Chlorwasserstoffes wäre darnach als notwendige Folge des chemischen Vorganges zu betrachten und als allgemeine Erscheinung bei der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Wasser vorauszusetzen.

Zusammenfassung.

Untersucht wurde die von *Lindner* und *Zienert* offengelassene Frage, bis zu welchem Maße der Erschöpfung Zimtsäurechlorid zur Bestimmung von Wasser ausgewertet werden kann. Dafür erweisen sich die Versuchsbedingungen als maßgebend. Bei der Versuchstemperatur von 65 bis 70° kann bis zu einem Fünftel der theoretisch berechneten Menge Wasser quantitativ umgesetzt werden, etwa 11 mg Wasser auf 1 g Reagens ent-

sprechend. Diese weitgehende Auswertung setzt jedoch eine Luftstromstärke von 1 Liter in der Stunde voraus. Bei langsameren Luftströmen tritt nach viel geringerer Erschöpfung eine weitgehende Verzögerung im Auftreten des Chlorwasserstoffes ein. Letztere beruht nicht auf unvollständiger Aufnahme des Wassers durch das Säurechlorid, sondern auf langsamem Freiwerden des Chlorwasserstoffes. Eine Beschleunigung des Ablaufes kann auch durch Anwendung höherer Versuchstemperaturen erreicht werden. Sowohl bei hoher Stromstärke wie auch bei Einhaltung höherer Temperaturen macht sich Verflüchtigung von Säurechlorid mit dem Luftstrom störend bemerkbar.

Résumé (W).

La recherche de Lindner et Zienert a laissé ouverte la question, à savoir: jusqu'à quelle quantité d'épuisement on peut utiliser le chlorure d'acide cinnamique pour la détermination de l'eau. Pour ce faire il a été démontré que les conditions de l'essai étaient primordiales. A la température de 65° à 70°, on peut laisser réagir quantitativement jusqu'à $\frac{1}{5}$ de la quantité d'eau théoriquement calculée, soit environ 11 mgr. d'eau pour 1 gr. de réactif. Cette utilisation considérable nécessite cependant un débit de 1 litre d'air par heure. Avec des courants d'air plus lents, il apparaît après un épuisement moindre, un retard considérable dans l'apparition du gaz chlorhydrique. La raison n'en est pas à une absorption incomplète de l'eau par le chlorure d'acide, mais par une libération trop lente du gaz chlorhydrique. On peut augmenter le débit par l'élévation de température de l'expérience. Avec des débits plus rapides, de même qu'à des températures plus élevées, on remarque que le procédé est gêné par la volatilisation du chlorure d'acide par le courant d'air

Centro R. AR der Ducati: Chemisches Laboratorium der Forschungs-
abteilung Ducati, Bologna.

Über eine neue Technik der Mikroexsikkation.

Von
F. Pavelka.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Mai 1944.)

Bei Versuchen, die den Zweck hatten, das Verhalten von in der Elektrotechnik verwendeten Zelluloseprodukten bei vollständiger Dehydratation zu untersuchen, haben wir die erprobten Methoden der Mikroexsikkation¹ auf ihre Eignung für die uns gestellte Aufgabe geprüft. Die Zellulose ist, wenn weitgehendst getrocknet, den allerschärfsten Trocknungsmitteln an die Seite zu stellen. Das Schließen des Probenbehälters muß demnach noch im Exsikkator selbst geschehen. Diesem Bedürfnis kommt der Mikroexsikkator von *J. Unterzaucher*² und jener von *P. Röscheisen* und *P. Breitner*³ nach; der letztere ist überdies so geformt, daß der das Wägeröhrchen enthaltende Teil im *Preglschen* Trockenblock erhitzt werden kann. Wenn oben gesagt wurde, daß die beiden genannten Mikroexsikkatoren das Schließen des Wäagebehälters im Exsikkator selbst gestatten, so sei hier hervorgehoben, daß dies nur nach Öffnung des Exsikkators geschehen kann und so, wenn auch nur für einige Augenblicke, die Möglichkeit besteht, daß atmosphärische Luft mit ihrer Feuchtigkeit zudiffundiert.

Diese Tatsache ist aber durchaus nicht zu vernachlässigen und führt zu bedeutend größeren Fehlern, als man überlegungsgemäß zugestehen würde. Abb. 1 zeigt das Ergebnis einer kleinen Versuchsreihe, die die Wirkung des Öffnens des Exsikkators zeigen soll. Im Exsikkator be-

¹ Siehe die bezüglichen Kapitel im Buche: *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940.

² Siehe Fußnote 1, a. a. O., S. 36; sowie *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin 1935. S. 68.

³ *P. Röscheisen* und *P. Breitner*, Mikrochem. 22, 255 (1937); vgl. auch Fußnote 1, a. a. O.

fanden sich Wägeröhrchen mit hochgetrockneten Proben von satiniertem Kondensatorpapier aus Holzstoff. Die Wägung der einzelnen Proben wurde vorgenommen, nachdem der Exsikkator x -mal für je 3 Sekunden in Intervallen von 5 Minuten geöffnet worden war. Nach dem fünften Öffnen betrug der Fehler bereits 2%. Da das Ziel unserer Untersuchungen eine Genauigkeit von einigen Hundertstelprozenten verlangte, schlossen wir jede Manipulation, auch von kürzester Dauer, wie z. B. das Aufsetzen des Deckels des Wägebbehälters, bei geöffnetem Exsikkator aus.

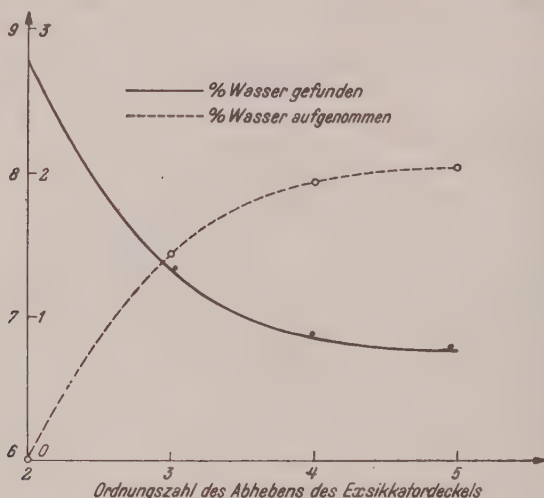


Abb. 1.

Außerdem lag für uns die Notwendigkeit vor, im Vakuum bzw. Hochvakuum sowie in verschiedenen Gasströmen zu arbeiten. Der unter Note 2 beschriebene Exsikkator gestattet nur das Arbeiten im Vakuum und dies unter Vorschaltung von Trockenmitteln. Der lange Diffusionsweg vom Wägebbehälter zum Trockenmittelbehälter läßt uns diese Konstruktion nicht sehr wirksam erscheinen. Denselben Fehler weist die unter Note 3 beschriebene Konstruktion auf. Diese gestattet auch das Durchleiten von Gas, aber dieses strömt *außen* an dem Wägeröhrchen vorüber und der Wasserdampf muß immerhin einige Zentimeter aus dem Wägeröhrchen herausdiffundieren, um in den Bereich des trocknenden Gasstromes zu gelangen: die Diffusion ist aber für die Begriffe der analytischen Chemie und besonders für die Mikroanalytik ein unzulässig langsamer Vorgang.

Diese und andere kleinere methodische Mängel zwangen uns, nach einem anderen, vollkommeneren Wege zu suchen.

Wir besitzen nun im *Absorptionsröhrchen nach Pregl*⁴ ein wohldurchdachtes Gerät zur Wägung hygroskopischer Substanzen. Das System aus Kapillaren und Vorkammer gewährleistet mit seinem hohen Diffusionswiderstand eine ganz unglaubliche Gewichtskonstanz dieses wirklich genial durchdachten Gerätes. Wir haben *Preglsche* Absorptionsröhrchen von zweierlei Bauart einer Nachprüfung unterzogen, und zwar ältere Röhrchen mit den von *Pregl* angegebenen klassischen Maßen mit einem Kapillardurchmesser von 0,18 mm und einer Länge der Kapillaren von ~ 2 mm, sowie neueste Röhrchen (hergestellt von P. Haack, Wien) mit Kapillaren von 0,11 mm Durchmesser und 4,5 bis 5 mm Länge. Die Röhrchen wurden mit 0,5 g Phosphorpentoxid beschickt, der Schliff mit *Krönigschem* Glaskitt eingekittet und die Röhrchen mit Schlauchkappen verschlossen. Nach 10 Minuten wurden die Schlauchkappen abgenommen und die Röhrchen nach Vorschrift abgewischt. Nach 5 Minuten wurde die erste Wägung vorgenommen und nach je 5 Minuten wiederholt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug 60%. Innerhalb 30 Minuten lag die Gewichtsänderung unterhalb $+3\gamma$, das ist 0,0006%.

Um diese erprobt vorzügliche Eigenschaft des *Preglsehen* Absorptionsröhrchens auszunutzen, wurde der im folgenden beschriebene Mikroexsikkator gebaut. Er ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

a) Die zu trocknende Substanz kann in jeder beliebigen Gasatmosphäre erhitzt werden. Die Trockensysteme werden vom Gas (Luft) vor dem Eintritt in den Apparat durchströmt. Da das Gas die zu trocknende Substanz unmittelbar umspült, genügen zur Abführung der Feuchtigkeit verhältnismäßig kleine Gasmengen; damit werden auch kleine Mengen von Trockenmitteln für das Gas verbraucht. Die wenigen Kubikzentimeter Luft im *Pregl-Röhrchen* sind binnen 2 Minuten verdrängt, wenn man mit 2 Blasen je Sekunde arbeitet, was die Dauer der Bestimmungen erheblich herabmindert.

b) Es kann im Vakuum oder Hochvakuum gearbeitet werden.

c) Es kann bei beliebigen *konstanten* Temperaturen gearbeitet werden. Es wurde zu diesem Zwecke von der unmittelbaren Erhitzung im Block abgegangen und der Exsikkatorraum mit einer Doppelwand ausgestattet. Der Zwischenraum wird mit einer Flüssigkeit gefüllt, bei deren Siedetemperatur getrocknet wird. Für niedrigsiedende Flüssigkeiten wird ein kleiner Birnenkühler, für hochsiedende Flüssigkeiten ein Luftkühler angesetzt; beide tragen Normalschliff. Es wurde vorgezogen, die Erhitzung des Exsikkators nicht unmittelbar vorzunehmen, sondern ihn in einen Heizblock zu stellen, der die Länge des Doppelmantels hat. Dieser Block ist genügend schwer gewählt worden, um gleichzeitig als Halterung dienen zu können, so daß die immer lästigen Stative wegfallen.

⁴ *F. Pregl-H. Roth*, a. a. O., S. 34ff.

Der Block wird durch vier kleine Gasflämmchen (10-mm-Rohr mit vier Bohrungen von je 1 mm Durchmesser) erhitzt. — Durch die Einführung des

Siedemantels ist man jeder Kontrolle der Temperatur enthoben.

In Abb. 2 ist der Glasteil des neuen Mikroexsikkators im Längsschnitt dargestellt:

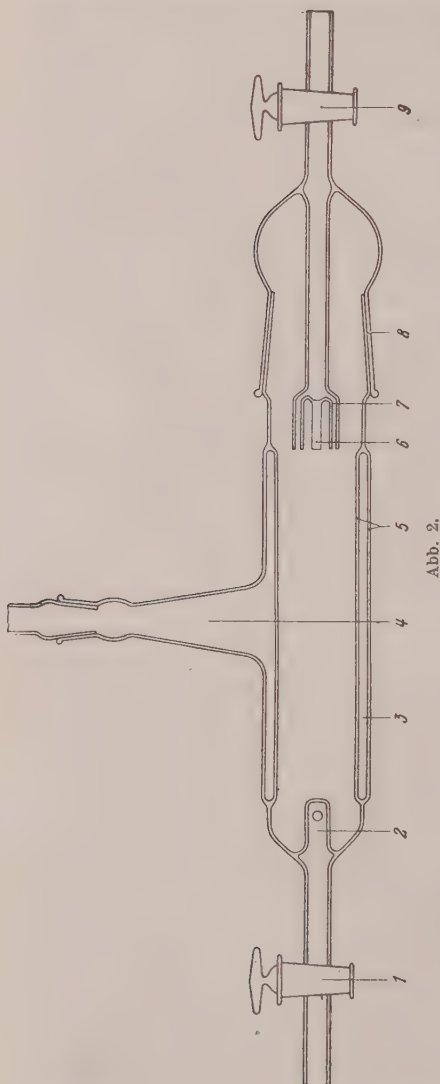


Abb. 2.

1 Ein guter Vakuumhahn, als Gasaustritt und Vakuumanschluß dienend.

2 Rohrstumpf mit zwei seitlichen Öffnungen, zur Ablenkung des Luftstromes bei Wiederherstellung des Atmosphärendruckes nach Evakuierung.

3 Zwischenraum in der Doppelwand zur Aufnahme der Siedeflüssigkeit.

4 Konischer Dampfdom zur Verhinderung des Hochreißen der Siedeflüssigkeit. Er trägt am oberen Ende einen Normalschliff zur Aufnahme eines kleinen Birnenkühlers oder Luftkühlers, je nach Bedarf.

5 Die beiden Exsikkatorwandungen. Der Siedeteil ragt beiderseits um etwa 5 mm aus dem Aluminiumblock heraus.

6 Glasstäbchen. Auf dieses wird eine Metallhülse aufgesteckt, die einen Bügel zur Unterstützung des anderen Endes der Preglschen Röhren trägt. In gleicher Weise können durch Anbringung geeigneter Halter beliebige Geräte anderer Art gehalten bzw. unterstützt werden.

7 Zwei Röhren vom gleichen Durchmesser der Anschlußröhren der Preglschen Absorptionsröhren. In der Zeichnung in Beziehung auf den Hahn um 90° verdreht.

- 8 Kappenschliff. Sein kleinster innerer Durchmesser soll etwas größer sein als der Innendurchmesser des Exsikkatorrohres.
9 Ein guter Vakuumhahn. Dient zum Luft- bzw. Gaseintritt.

Die Abb. 3 zeigt den Aufbau des neuen Gerätes in einer Weise, die weitere Erklärungen erübrigt.



Abb. 3.

Arbeitsweise: Ist die zu trocknende Substanz voluminös und derart beschaffen, daß Verluste durch mechanische Wegführung durch den Gasstrom zu befürchten sind (Papier, Zellulose, Gespinnstfasern u. ä.), wird sie unmittelbar in das *Pregl*-Röhrchen eingefüllt. Chemische Präparate wägt man am vorteilhaftesten in Porzellanschiffchen ein. In vielen Fällen haben sich Schiffchen aus Aluminiumfolie (0,03 mm), die wir uns mittels einer Holzform selbst prägten und die die ganze Länge des *Pregl*-Röhrchens einnahmen, gut bewährt. Die *Pregl*-Röhrchen werden mit einem Stückchen Gummischlauch, wie er bei der C-H-Bestimmung verwendet wird, an die Röhrchen 7 angeschlossen. (Wird nur ein Röhrchen verwendet, schließt man das zweite Zuleitungsröhrchen 7 mit einer Schlauchkappe.) Mittels eines Zwischenstückes schließt man nun an 9 (die Hähne sind wegen der etwaigen Verwendung von Hochvakuum so groß gehalten) ein Trockensystem an, das die Luft oder das zu verwendende Gas auf den gewünschten Trockenheitsgrad bringt.⁵ Bei Verwendung von Luft

⁵ Der Einfachheit halber führen wir hier die Dampfdrucke einer Reihe von Trockenmitteln an, die es gestatten, den Gasstrom auf eine bestimmte relative Feuchtigkeit zu bringen.

vergesse man nicht zu entscheiden, ob das saure CO_2 , das sich oft unliebsam bemerkbar macht, zu entfernen ist. Vor dem Trockensystem bringt man zweckmäßig einen Blasenähler an; man beginnt die Trocknung mit 3 bis 4 Blasen je Sekunde und endigt mit 1 bis 2 Blasen je Sekunde.

Arbeitet man im Vakuum, so schließt man die Pumpe an *I* an. Für Ölpumpenvakuum dichtet man den Kappenschliff mit einem guten Vakuumsfett, für Hochvakuum (Diffusionspumpe) nimmt man am besten Picein oder entsprechende Typen von Apiezonfett.

Begnügt man sich mit Ölpumpenvakuum (normalerweise je nach der Pumpentype $\sim 0,1$ bis $0,001$ mm Hg) und stellt gleichzeitig hohe Anforderungen in Beziehung auf die im Exsikkator resultierende Dampfspannung, so muß zwischen Pumpe und Exsikkator ein Trockensystem entsprechend großen Querschnittes angebracht werden. Zu diesem Zwecke kommen sinngemäß nur die besten Trockenmittel, hauptsächlich P_2O_5 , in Betracht. Das Öl der Ölkapselpumpen emulgiert nach einigem Gebrauch nicht zu vernachlässigende Mengen Wasser und die resultierende Wasserdampftension ist so groß, daß sie für genaueres Arbeiten nicht vernachlässigt werden kann.⁶ So nimmt z. B. im Hochvakuum bei 10^{-5} mm Hg getrocknete Zellulose aus dem „Vakuum“ einer viel verwendeten Ölkapselpumpe bis zu $0,6\%$ H_2O auf, wenn man die Einstellung des Gleichgewichtes abwartet.

Zwischen Pumpe und Mikroexsikkator bringt man ein T-Stück zum Anschluß eines Trockensystems an, über das der Mikroexsikkator nach erfolgtem Trocknungsvorgang mit Luft oder einem Gas gefüllt wird. Der dieses System abschließende Hahn wird zweckmäßig auf der Seite des T-Stückes angebracht, so daß das Trockensystem immer unter Atmosphärendruck steht. Dieses Trockensystem wird wieder sinngemäß mit P_2O_5 gefüllt. Hält man das Volumen dieses Trockensystems $1\frac{1}{2}$ - bis 2mal so groß als das Volumen des Exsikkatorraumes, so braucht man bei der Wiederherstellung des Atmosphärendruckes keine besondere Vorsicht walten zu lassen, weil die Luft (Gas) beim Verweilen im Trockensystem während der Evakuierungsperiode sich mit dem Trockenmittel sicher ins Gleichgewicht gesetzt hat.

⁶ Tabelle der Wasserdampftension als Funktion der Temperatur in Millimeter Hg von 0° :

15°	12,79 mm
20°	17,54 „
25°	23,76 „
30°	31,82 „
35°	42,18 „

Dieser Wasserdampftension wird zwar von dem in Öl emulgierten Wasser nicht erreicht, doch ist die restliche Dampfspannung immerhin groß genug, um analytisch nicht mehr zulässige Wirkungen hervorzurufen.

Wir haben den beschriebenen Mikroexsikkator auch zur Ultratrocknung hygroskopischer Substanzen mit nach einer neuen Methode hochgetrocknetem Stickstoff benutzt. Über dieses Verfahren wird an dieser Stelle demnächst berichtet werden.

Wir danken an dieser Stelle dem Vizepräsidenten der Ducati, Herrn *Adriano Cavallieri Ducati*, für die Beistellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Mikroexsikkator für hochhygroskopische Substanzen beschrieben, dessen wesentliches Merkmal es ist, daß als Behälter für das zu trocknende Präparat *Preglsche* Absorptionsröhrchen verwendet werden.

2. Das beschriebene Gerät gestattet: a) das rationelle Arbeiten in einem beliebigen Gasstrom; b) die Trocknung bei beliebiger konstanter Temperatur; c) das Arbeiten im Vakuum oder Hochvakuum.

Nr.	Substanz	Partialdruck des Wasserdampfes in mm Hg	Rel. Feuchtigkeit des getrockneten Gases in %
1	P_2O_5	0,0002	0,00084
2	H_2SO_4 95%	0,0004	0,002
3	H_2SO_4 90%	0,005	0,03
4	H_2SO_4 85%	0,026	0,15
5	H_2SO_4 80%	0,084	0,48
6	H_2SO_4 75%	0,284	1,62
7	$CaCl_2$	0,44	2,5
8	CaO	0,80	3,4
9	$CuSO_4 \cdot 1,5 H_2O$	0,80	3,4
10	H_2SO_4 70%	0,72	4,1
11	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	1,1	4,6

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Deutschen Alpen-Universität
Innsbruck. Direktor: Prof. Dr. L. Kofler.

Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen.

II. Mitteilung.

Von

R. Opfer-Schaum und M. Piristi.

(Eingelangt am 26. Juni 1944.)

Vor kurzem beschrieb der eine von uns eine Mikromethode zum Nachweis einiger flüchtiger Alkaloide und Basen¹ neben anderen organischen Substanzen. Als Reagens dient Styphninsäure (2,4,6-Trinitroresorcin), die als „Hängetropfen“ in wäßriger Lösung am Objektträger über das im „Mikroschälchen“ oder der „Mikrogaskammer“ befindliche Untersuchungsmaterial gebracht wird. Die *Kennzeichnung des erhaltenen Styphnats* erfolgt in neuartiger Weise durch Bestimmung der *eutektischen Temperatur des Gemisches von Reaktionsprodukt und überschüssigem Reagens* auf dem Mikroschmelzpunktapparat nach Kofler.^{2,3}

Die eutektischen Temperaturen lassen sich in den angeführten Fällen scharf und gut reproduzierbar bestimmen, während der Schmelzpunkt derartiger Nitrokörperadditionsverbindungen bekanntlich oft durch Zersetzung beeinträchtigt wird. Das neue Verfahren ist Arbeitsweisen^{4,5} überlegen, die eine Identifizierung der im Hängetropfen gewonnenen Fällung, nach ihrem Waschen zwischen Objektträger und Deckglas, mittels Mikroschmelzpunktbestimmung vornehmen. Ein solches Auswaschen führt nicht zur völlig schmelzpunkt reinen Substanz. Der Wegfall des Waschens ergibt außerdem eine beträchtliche Zeiteinsparung.

¹ R. Opfer-Schaum, Mikrochem. 31, 324 (1944).

² L. u. A. Kofler, Angew. Chem. 53, 434 (1940).

³ L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beih. z. Z. Ver. Dtsch. Chem. Nr. 46 (1942).

⁴ R. Fischer und W. Paulus, Mikrochem. 17, 356 (1935).

⁵ G. Dultz, Z. analyt. Chem. 120, 84 (1940).

Zum Nachweis der in dieser Mitteilung behandelten aliphatischen Amine zogen *G. Klein* und *M. Steiner*⁶ unter anderem auch die Bestimmung des Schmelzpunktes der im Hängetropfen mit Dinitro- α -Naphthol erhaltenen Verbindungen auf der Apparatur von *Klein* heran. Der Arbeitsvorschrift der genannten Autoren ist nicht zu entnehmen, in welcher Weise die Fällung vor Bestimmung des Schmelzpunktes vom überschüssigen Reagens befreit wird. (Der Reagentropfen wird durch Aufschmelzen einiger Kristalle von Dinitro- α -Naphthol in Wasser, in dem sie schwer löslich sind, bereitet.) Es wird nur mitgeteilt, daß man Werte erhält, die mit Kontrollbestimmungen im Makro-Schmelzpunktapparat durchwegs auf wenige Grade übereinstimmen. An anderer Stelle gibt *Klein*⁷ an, daß die Zersetzungspunkte der Dinitro- α -Naphtholate um etwa 5° schwanken.

Bei den Dinitro- α -Naphtholverbindungen der aliphatischen Amine wird von *Klein* und *Steiner* neben der schon erwähnten Mikro-Schmelzpunktbestimmung insbesondere auch Form und Farbe der Kristalle und die Bestimmung kristalloptischer Daten zur Kennzeichnung benutzt. Entgegen unseren sonstigen Erfahrungen mit Kristallfällungen können wir bestätigen, daß Form und besonders die Farbe bei den Dinitro- α -Naphtholaten der aliphatischen Amine unter Heranziehung von Vergleichspräparaten oft gute Anhaltspunkte für ihre Identifizierung liefern. Bei den anderen von uns bearbeiteten Basen dagegen zeigen die Fällungen mit Dinitro- α -Naphthol keine besonderen Merkmale, die zur Erkennung dienen könnten. Nach von uns angestellten Versuchen ist bei den meisten aliphatischen Aminen eine Heranziehung der eutektischen Temperaturen des Gemisches Dinitro- α -Naphtholat—Dinitro- α -Naphthol nicht möglich. Hierdurch wurden wir veranlaßt, das Nachweisverfahren mit Styphninsäure auch auf diese auszudehnen, insbesondere auch deshalb, weil diese einfache Methodik beim Analytiker keine besonderen Erfahrungen in der Beurteilung von Kristallformen und der Bestimmung kristalloptischer Daten voraussetzt.

In Tabelle I werden die kennzeichnenden Daten für die Styphnate einer Reihe weiterer flüchtiger Basen angegeben. Die genaue Arbeitsvorschrift ist der ersten Mitteilung⁸ zu entnehmen. In einzelnen Fällen, z. B. beim Pyridin, notwendige zusätzliche Maßnahmen sind in der Spalte „Bemerkungen“ angeführt. In dieser Rubrik werden auch kurze Angaben über Form und Farbe der Styphnate gemacht, ihnen jedoch nur untergeordnete Bedeutung für die Kennzeichnung beigelegt.

Zur *Sicherung der Identifizierung* wird, wie weiter unten ausführlich beschrieben, die „*Mischprobe*“ ausgeführt.

Bei den Aminen werden mit Styphninsäure sofort schöne kristalline Fällungen erhalten. Wenn das Untersuchungsmaterial in höherer Konzentration vorliegt, lösen sie sich bei weiterer Einwirkung jedoch wieder mehr oder weniger stark. Da man die Entstehung der Fällung mikroskopisch verfolgt, kann man den Objektträger mit den gebildeten Kristallen rechtzeitig abnehmen oder man hilft sich durch entsprechendes Verdünnen des Untersuchungsmaterials. Sollte in besonderen Fällen die

⁶ *G. Klein* und *M. Steiner*, Jb. wiss. Bot. 68, 602 (1928).

⁷ *G. Klein*, Mikrochem., Pregl-Festschrift 1929, 199.

⁸ *R. Opfer-Schaum*, Mikrochem. 81, 324 (1944).

Tabelle I.

Alkaloid bzw. Base	Eutekt. Temp. des Gemisches Styphnat- Styphninsäure in °C	Erfassungs- grenze in γ	Bemerkungen
Arecolin	121	—	Kristallisiert schlecht. Hauptmasse Tröpfchen. Kratzen im Reagentropfen führt zur Kristallbildung.
Coniin	—	—	Keine Fällung.
Nicotin	128	5	Zunächst amorph bzw. tröpfchenförmig. Nach kurzer Zeit aus gelblichen Nadeln bestehende strahlige Büschel. Einige Minuten über dem Untersuchungsmaterial belassen.
Pyridin	142	50	Goldgelbe, meist prismenförmige Kristalle, die sich beim Erwärmen schwärzen. Vor Bestimmung der eutektischen Temperatur 5 bis 10 Minuten ohne Deckglas auf dem 120 bis 130° warmen Heiztisch liegen lassen.
Sparteïn	111	10	Fällung amorph.
Chinolin	148	1	Nadeln, teils zu strahligen oder verzweigten Aggregaten vereint. Kurz vor Erreichen der eutektischen Temperatur Sublimationströpfchen.
Toluchinolin ortho	146	1	Nadeln und Stengel. Kurz vor Erreichen der eutektischen Temperatur Sublimationströpfchen.
Isochinolin	137	1	Nadeln, teils zu büscheligen Aggregaten vereint.
Ammoniak	—	—	Goldgelbe Prismen und Stengel, sich beim Erwärmen schwärzend. Keine eutektische Temperatur zu beobachten, sondern Schmelzen des überschüssigen Reagens bei 177°. Aus den geschwärzten Kristallen sublimieren gelbe Stengel, die sich erst um 250° zersetzen.
Methylamin	—	—	Gelbe Stengel und Blättchen. Bei weiterem Einwirken stark löslich. Eutektische Temperatur trägt ab 130°.
Dimethylamin	150	20	Gelbe Stengel und Prismen.
Trimethylamin	152	20	Gelbe Nadeln, Stengel, Prismen.

(Fortsetzung der Tabelle I.)

Alkaloid bzw. Base	Eutekt. Temp. des Gemisches Styphnat- Styphninsäure in °C	Erfassungsgrenze in %	Bemerkungen
Äthylamin	113	50	Gelbe Balken und Tafeln.
Diäthylamin	110	25	Gelbliche Nadeln, Stengel und Prismen.
Triäthylamin	106	20	Farblose bis gelbliche, beim Erwärmen intensiver gelb werdende Nadeln, Stengel, Prismen.
Butylamin iso	140	25	Gelbe Prismen und Tafeln.
Diamylamin iso	101	20	Besonders bei schwächeren Konzentrationen zunächst nur Tröpfchen, die aber durch Kratzen zur Kristallisation zu bringen sind.
β -Phenyl- isopropyl- methylamin (Pervitin)	108	30	Zunächst gelbe Tröpfchen, dann Blättchen, Spieße, Stengel. Bei schwächeren Konzentrationen oft nur Tröpfchen, die aber nach Kratzen kristallisieren.
β -Phenyl- isopropylamin (Benzedrin)	121	25	Gelbe Stengel und Nadeln.

nach unserer Arbeitsweise (Absaugen der überstehenden Flüssigkeit des Reagenstropfens mit Filtrierpapier) erreichbare Erfassungsgrenze nicht genügen, so ist daran zu denken, den Tropfen durch langsames Eindunsten auskristallisieren zu lassen. Im allgemeinen ist jedoch zur Erzielung einer gut kristallisierten sauberen Fällung und scharfer eutektischer Temperaturen davon abzuraten. Die in Tabelle I angegebenen Erfassungsgrenzen sind nach einer Einwirkungszeit der Dämpfe des Untersuchungsmaterials von wenigen, höchstens aber 15 Minuten bestimmt.

Das in der ersten Arbeit⁹ angeführte Anilin wurde in die Tabelle nicht mit übernommen, weil bei Untersuchung einer größeren Zahl von reinen Mustern teilweise Abweichungen von der damals angegebenen eutektischen Temperatur beobachtet wurden, deren Ursache nicht völlig geklärt werden konnte.

Sicherung des Nachweises durch die Mischprobe.

Sicherheit des Nachweises läßt sich auch bei ähnlichen eutektischen Temperaturen des Gemisches Styphnat-Styphninsäure in wenigen Minuten

⁹ S. Fußnote 8.

durch eine Arbeitsweise erreichen, die der üblichen Mischschmelzpunktbestimmung an die Seite zu stellen ist. Man verfährt zweckmäßig nach der von *D. Marković*¹⁰ bei der weiteren Ausarbeitung eines Verfahrens von *R. Opfer-Schaum*¹¹ zum Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone gegebenen Vorschrift. Eine Reindarstellung des Styphnats aus der Vergleichssubstanz ist dabei nicht notwendig. Man stellt sich aus ihr in der gleichen einfachen Weise wie aus dem Untersuchungsmaterial im Hängetropfen das Gemisch Styphnat-Styphninsäure her. Von diesem gibt man etwas zu dem aus dem Untersuchungsmaterial gewonnenen Gemisch und

Tabelle II.

Alkaloid bzw. Base	Eutektische Temperatur in °C	
	des binären Gemisches Styphnat- Styphninsäure	des ternären Gemisches der beiden Styphnate mit Styphninsäure
Diamylamin iso	101	
Triäthylamin	106	89
Triäthylamin	106	
Diäthylamin	110	91
β -Phenylisopropylmethylamin	108	
Triäthylamin	106	91
β -Phenylisopropylmethylamin	108	
Diäthylamin	110	95
Diäthylamin	110	
Äthylamin	113	101
Butylamin iso	140	
Isochinolin	138	125
Butylamin iso	140	
Pyridin	142	127
Isochinolin	138	
Pyridin	142	126
Pyridin	142	
Toluchinolin	146	132
Chinolin	148	
Toluchinolin	146	141
Chinolin	148	
Dimethylamin	150	143
Chinolin	148	
Trimethylamin	152	142
Dimethylamin	150	
Trimethylamin	152	144

¹⁰ *D. Marković*, Mikrochem. 32, 6 (1944).

¹¹ *R. Opfer-Schaum*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 281, 380 (1943).

bestimmt wieder den Schmelzbeginn. Sind Vergleichssubstanz und nachzuweisende Base identisch, so wird die ursprüngliche eutektische Temperatur gefunden. Ist dies nicht der Fall, so liegt ein Dreistoffsystem, oder, falls mehrere mit der Styphninsäure reagierende flüchtige Basen anwesend sind, ein Mehrstoffsystem vor, dessen Schmelzbeginn in den meisten Fällen deutlich erniedrigt ist. Man vergleiche Tabelle II, in welcher der Schmelzbeginn der ternären Mischungen derjenigen Styphnatpaare mit Styphninsäure aufgeführt ist, deren eutektische Temperaturen im Gemisch mit Styphninsäure nahe beieinanderliegen. Nur das Gemisch Sparteinstyphnat-Styphninsäure zeigt weder auf Zumischung des Diäthylaminstyphnats noch auf Zumischung des Äthylaminstyphnats, deren eutektische Temperaturen mit Styphninsäure ähnlich sind, eine deutliche Depression. Da das Sparteinstyphnat zum Unterschied von den Reaktionsprodukten dieser beiden und aller anderen hier bearbeiteten Basen immer nur amorph und nie in wohlausgebildeten Kristallen erhalten wird, sind ebenfalls keine Verwechslungen zu befürchten.

Nachweis zweier Basen nebeneinander.

Wir glauben nicht, daß sich eine allgemeine Vorschrift für die Erkennung je zweier oder gar mehrerer beliebiger Alkaloide, Basen oder Amine geben läßt. In vielen Fällen wird jedoch die Bestimmung der eutektischen Temperatur des ternären Gemisches der beiden Additionsverbindungen mit dem überschüssigen Reagens zum Nachweis dienen können.

Der Schmelzbeginn der aus je zwei Styphnaten und der Styphninsäure bestehenden Dreistoffgemische ist gegenüber den eutektischen Temperaturen der entsprechenden Zweistoffgemische Styphnat-Styphninsäure meist deutlich erniedrigt und ebenfalls gut reproduzierbar zu bestimmen. Voraussetzung für den Nachweis zweier flüchtiger Basen ist, daß die nachzuweisenden Stoffe annähernd gleiche Flüchtigkeit aufweisen bzw. ihr Mengenverhältnis so beschaffen ist, daß von beiden genügend Styphnat im Reagenstropfen erhalten wird.

Zunächst bestimmt man den Schmelzbeginn der im Hängetropfen erhaltenen Fällung. Dann mischt man einem aus dem Untersuchungsmaterial gewonnenen Präparat die beiden Styphnate (d. h. die in der üblichen Weise aus Vergleichssubstanzen hergestellten Mischungen Styphnat-Styphninsäure) zu, deren ternäre eutektische Temperatur im Gemisch mit der Styphninsäure dem gefundenen Schmelzbeginn entspricht.

Nach gründlichem Vermischen bestimmt man wieder die eutektische Temperatur. Bleibt sie unverändert, so kann mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit der den beiden zugemischten Styphnaten entsprechenden Basen im Untersuchungsmaterial geschlossen werden.

Eine Anzahl von eutektischen Temperaturen der ternären Mischungen zweier Styphnate mit Styphninsäure findet sich in Tabelle II. Im übrigen

kann man sich diese Werte mit den entsprechenden Vergleichssubstanzen für die in Frage stehenden Fälle in kurzer Zeit selbst bestimmen. Eine die ternären eutektischen Temperaturen der Styphnate aller hier bearbeiteten flüchtigen Basen enthaltende Tabelle aufzustellen, erschien uns nicht notwendig. Einmal wird in der Praxis nur ein Nachweis bestimmter Paare in Frage kommen, zum anderen werden nicht in allen Fällen die eingangs angeführten Voraussetzungen erfüllt sein.

In einfacher Weise ist der *Nachweis der flüchtigen Basen neben Ammoniak* möglich. Eine quantitative Entfernung des Ammoniaks ist nicht notwendig, da sein Styphnat den Schmelzpunkt der Styphninsäure und ebenso die eutektischen Temperaturen der binären Gemische Styphnat-Styphninsäure nicht erniedrigt. Es muß nur ein Überschuß von Ammoniak beseitigt werden, damit genügend Styphnat des nachzuweisenden Stoffes gebildet wird. Dies erreicht man am besten in der von A. v. Wacek und H. Löffler¹² beschriebenen Weise. Man gibt zu dem im Mikroschälchen oder der Mikrogaskammer befindlichen neutralen oder schwach sauren Untersuchungsmaterial gelbes Quecksilberoxyd, bis die ganze Flüssigkeitsmenge aufgesaugt ist, und überschichtet noch mit trockenem Quecksilberoxyd. Dann wird alkalisch gemacht und der Objektträger mit dem Reagenstropfen aufgelegt.

Zusammenfassung.

Ein vor kurzem von R. Opfer-Schaum in dieser Zeitschrift mitgeteiltes Verfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen, bei dem man die im „hängenden Reagenstropfen“ mit Styphninsäure erhaltenen Derivate in neuartiger Weise durch Bestimmung der *eutektischen Temperatur des Gemisches von Reaktionsprodukt und überschüssigem Reagens auf dem Mikroschmelzpunktapparat (nach Kofler)* kennzeichnet, wurde weiter ausgebaut. Es werden die Daten für Chinolin, Isochinolin, Tolu-chinolin, β -Phenylisopropylamin (Benzedrin), β -Phenylisopropylmethylamin (Pervitin) und eine Reihe aliphatischer Amine angegeben.

Sicherheit der Identifizierung erreicht man auch bei ähnlichen eutektischen Temperaturen durch die „Mischprobe“. Diese läßt sich in kürzester Zeit durch Zumischen der aus der Vergleichssubstanz gewonnenen Mischung Styphnat-Styphninsäure durchführen, ohne daß eine Reindarstellung des betreffenden Styphnats erforderlich ist.

Weiter wird ausgeführt, welche Möglichkeiten sich für einen Nachweis zweier flüchtiger Basen nebeneinander daraus ergeben, daß man unter dem Mikroskop auch den Schmelzbeginn ternärer Mischungen bestimmen kann.

¹² A. v. Wacek und H. Löffler, Mh. Chem. 64, 161 (1934); Mikrochem. 18, 277 (1935).

Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Zur maßanalytischen Wasserbestimmung mit Naphthyloxychlorphosphin.

Von

J. Lindner.

(Eingelangt am 26. Juni 1944.)

Die Durchführung und der Verlauf der maßanalytischen Bestimmung von Wasser durch Umsetzung mit Naphthyloxychlorphosphin sind im Jahre 1925 im Rahmen einer Arbeit über maßanalytische Elementaranalyse¹ und im Jahre 1931 unter Auswertung weiterer Erfahrungen in einer gesonderten Abhandlung beschrieben² worden. Zwei neuere Untersuchungen³ über die Verwendbarkeit von Zimtsäurechlorid, das von anderer Seite⁴ für den gleichen Zweck vorgeschlagen und verwertet worden war, haben neue Gesichtspunkte hervortreten lassen, die zu einer Ergänzung der älteren Untersuchungen Anlaß gaben.

A. Verlauf der Chlorwasserstoffentwicklung.

Bei aufeinanderfolgenden Einwirkungen kleiner Wassermengen auf Zimtsäurechlorid, wie sie bei den Wasserbestimmungen herbeigeführt werden, macht sich eine von Fall zu Fall fortschreitende Verzögerung im Auftreten des Chlorwasserstoffes bemerkbar. Die Erscheinung ist auf

¹ J. Lindner, Z. analyt. Chem. **66**, 305 (1925); vgl. auch Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2025 (1922).

² J. Lindner, Z. analyt. Chem. **86**, 141 (1931). — Vgl. auch J. Lindner, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Berlin 1935.

³ J. Lindner und G. Zienert, Mikrochem. **31**, 254 (1943). — J. Lindner, Mikrochem. **32**, 133 (1944).

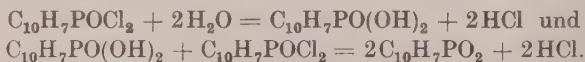
⁴ C. J. van Nieuwenburg, Microchim. Acta (Wien) **1**, 71 (1936). — A. Lacourt, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **205**, 280 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 4505; Bull. Soc. chim. Belgique **46**, 428 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 4508.

die Umkehrbarkeit der zweiten Reaktionsstufe der Umsetzung zurückzuführen,



die ein zunehmendes Festhalten des zu erfassenden Chlorwasserstoffes im Umsetzungsmittel mit zunehmendem Anhydridgehalt gemäß dem Massenwirkungsgesetz zur Folge hat.

Die Umsetzung mit Oxychlorphosphin kann analog in zwei Reaktionsstufen zergliedert werden:



Da Phosphorpentoxyd bekanntlich Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, wäre eine übereinstimmende Wirkung auch beim Phosphinsäureanhydrid und damit eine Umkehrbarkeit der zweiten Reaktionsstufe auch beim Naphthylloxylchlorphosphin denkbar. Es sollte daher festgestellt werden, ob eine derartige Erscheinung, die sich bei Wasserbestimmungen zwar nicht bemerkbar gemacht hatte, nachweisbar ist und gegebenenfalls vielleicht eine Berücksichtigung erfordert. Einen besonderen Anlaß zu dieser Untersuchung gab der Umstand, daß *v. Nieuwenburg* (a. a. O.) eben das Festhalten von Chlorwasserstoff als besonderen Nachteil des Naphthylloxylchlorphosphins hervorgehoben hat.

Es kann zunächst festgestellt werden, daß eine Sichtung älterer Versuche an der Hand des Laboratoriumsbuches keinen eindeutigen Unterschied im Auftreten des Chlorwasserstoffes bei frischem und teilweise erschöpftem Naphthylloxylchlorphosphin erkennen ließ. Neue Versuche, die unter besonderer Beachtung dieser Frage in Übereinstimmung mit der Untersuchung des Zimtsäurechlorids vorgenommen wurden, brachten dafür eine Bestätigung.

Bezüglich Versuchseinrichtung und Durchführung kann auf die vorangegangenen Arbeiten verwiesen werden. Als Behälter für das Umsetzungsmittel diente derselbe „Phosphinhahn“, der in der letzten Arbeit für Zimtsäurechlorid verwendet worden war. Als Versuchstemperatur wurde dagegen, wie in der Praxis der Wasserstoffbestimmungen, 105 bis 107° eingehalten, abweichend von der Handhabung des Zimtsäurechlorids, das bei 65 bis 70° verwendet wird. Im übrigen wurde auf vollständige Übereinstimmung in der Versuchsanordnung geachtet.

Das Auftreten des Chlorwasserstoffes, in seinem Gesamtverlauf verfolgt, ordnete sich in die Kurven ein, die schon im Jahre 1925 für den Ablauf des Vorganges angegeben worden sind. Drei Beispiele von Wasserbestimmungen in Tabelle I, vorgenommen mit frischem, halb und stark erschöpftem „Phosphin“, zeigen übereinstimmend quantitative Erfassung

des berechneten Chlorwasserstoffes nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Tabelle ist in gleicher Weise angelegt wie Tabelle I in der vorangegangenen Arbeit und läßt beim Vergleich mit jener den Unterschied gegenüber dem Zimtsäurechlorid klar hervortreten. Eine verzögernde Wirkung des Phosphinsäureanhydrids ist nicht erkennbar.

Tabelle I.

Naphthyloxychlorphosphin 2,95 g, Versuchsdauer 1 Stunde 25 Minuten, Temperatur 105—107°.

	mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Stromstärke ml/h	Gehalt an $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{PO}_2$	ml 0,1 n-NaOH		gefunden in %
				ber.	gefunden	
1	30,46	200	0—2%	4,988	4,982	99,88
2	30,37	200	17—19%	4,973	4,968	99,90
3	30,46	190	32—34%	4,988	4,995	100,14

Stellt man die theoretische Frage, ob es sich um einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den beiden Umsetzungsmitteln handelt, so ist die Verschiedenheit der Versuchstemperaturen zu beachten. Die Versuchsergebnisse schließen offenbar nicht vollständig aus, daß eine lockere Bindung von Chlorwasserstoff durch angereichertes Phosphinsäureanhydrid bei tieferer Temperatur feststellbar sein könnte. Eine Andeutung dafür hat sich aber auch bei den späteren Versuchen (s. Tab. III) bei 72° nicht ergeben.

B. Stromstärke.

Bei den Wasserbestimmungen mit Naphthyloxychlorphosphin war in Anlehnung an die Elementaranalyse im allgemeinen mit langsamen Gasströmen von etwa 200 ml/h gearbeitet worden, für den Fall größerer Wassermengen wurden Ströme von 400 ml/h als zulässig und zweckmäßig empfohlen.⁵ A. Lacourt⁶ wandte dagegen bei den Wasserbestimmungen mit Zimtsäurechlorid Ströme von 1200 ml/h an und in der vorangegangenen Untersuchung J. Lindners erwies sich diese hohe Stromstärke sogar als notwendig, um den Chlorwasserstoff dem Umsetzungsmittel in angemessener Zeit zu entziehen. Es war nun von praktischem Interesse, bis zu welchem Maße eine Strombeschleunigung beim Naphthyloxychlorphosphin möglich ist und welche Verkürzung im Zeitbedarf einer Analyse damit erreicht werden kann. Die angestellten Versuche führten nicht zu den erwarteten Feststellungen einfacher Art, sondern weisen auf verwickeltere Zusammenhänge hin, deren restlose theoretische Aufklärung über die Grenzen der gestellten Aufgabe hinausführen würde.

⁵ S. Fußnote 2.

⁶ S. Fußnote 4.

Die gewonnenen Einblicke lassen jedoch die gesuchten praktisch wichtigen Schlüsse für die Ausführung der Wasserbestimmungen zu.

Einrichtung und Durchführung der Versuche stimmen im wesentlichen wieder mit den obigen überein. Die Ergebnisse sind in Tabelle II und III zusammengestellt. Zur Einschränkung des großen Zahlenmaterials wurden nur ausgewählte Versuche vollständig, die gleichartigen Kontrollversuche dagegen lediglich mit dem Endergebnis unter „Wiederholung“ in die Tabellen aufgenommen. Die Nummern der Versuche sind dem Laboratoriumsbuch entnommen, der zunehmende Anhydridgehalt des Umsetzungsmittels wächst mit diesen in gleicher Reihenfolge. Die in der Tabelle eingetragenen „Gehalte an $C_{10}H_7PO_2$ “ geben den molaren Prozentgehalt nach Abschluß der betreffenden einzelnen Bestimmungen an und liegen bei jedem folgenden Wiederholungsversuch etwa um 2% höher. Die Menge des aufgewendeten Wassers ist, wie oben, in Milligramm des eingewogenen Bariumchlorids ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) angegeben, die Titrationsergebnisse unmittelbar in Milliliter der 0,1 n-Lauge.

Tabelle II. Einfluß der Stromstärke.

Naphthyloxychlorphosphin 2,95 g, Versuchsdauer je 1 Stunde.

Versuch Nr.	mg $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	Strom- stärke ml/h	Gehalt an $C_{10}H_7PO_2$	Temp. °C	gefunden		Wiederholung		Mittel- werte
					ml 0,1 n- NaOH	%	Vers. Nr.	gefunden %	
3	30,57	900	6,2	106	4,930	98,50	4	99,14	98,8
5	30,81	1150	10,4	106	4,975	98,60	6—8	97,1, 98,6 98,4	98,2
10	30,22	1000	21	107	4,973	100,16	mit 2 Phos- phinähnen		100,1
11	29,90	900	23	107	4,896	99,98			
13	30,26	700	27	105	4,960	100,10	14	100,1	100,1
18	30,11	1150	36	108	4,916	99,70	19	99,5	99,6
20	30,64	1150	41	115	5,029	100,24	21	100,0	100,1

Die ersten Bestimmungen, vorgenommen bei der Versuchstemperatur von rund 105°, weisen bei Stromstärke 900 und 1150 (Versuch 3 bis 8) Abgänge auf, die in Betracht sowohl der Reaktionsfähigkeit von Halogenphosphorverbindungen als auch der höheren Arbeitstemperatur unerwartet kamen, da Zimtsäurechlorid bei viel tieferer Temperatur (65 bis 70°) unter sonst gleichen Versuchsbedingungen eine quantitative Umsetzung bewirkt. Eine unvollständige Absorption des Chlorwasserstoffes ließ sich nicht nachweisen, insbesondere erwies sich die Aufnahme mit kleinen Mengen Wasser in den V-Röhrchen⁷ auch bei den großen Stromgeschwindigkeiten als zuverlässig. Daß es sich um eine unvollständige

⁷ Vgl. Monographie (nach Fußnote 2), S. 264.

Erfassung des Wassers durch das Phosphin handelt, konnte durch die Versuche 10 und 11 sehr wahrscheinlich gemacht werden, die mit zwei hintereinandergeschalteten Phosphinhähnen durchgeführt wurden und eine vollständige Umsetzung ergaben. Eine quantitative Ausbeute wurde mit einem Phosphinhahn bei Stromstärke von 700 und 800 ml/h erzielt (Versuch 13 und 14), überraschenderweise aber in den folgenden Versuchen (18, 19) annähernd auch bei Stromstärke 1150 ml/h und 108°, eine vollständig quantitative bei gleich hoher Stromstärke und Temperaturerhöhung auf 115°. Auffällig ist daran besonders, daß das Phosphin gegenüber den ersten Versuchen weitgehend erschöpft war. Die Ermittlung einer allgemeinen gültigen Regel für die höchste zulässige Stromstärke scheitert demnach an ihrer Abhängigkeit von anderen Versuchsbedingungen. Auffällig war auch der (scheinbare) Einfluß der Temperatur (Versuch 20 und 21) mit Rücksicht auf das Verhalten von Zimtsäurechlorid bei 65°.

Tabelle III. Einfluß von Temperatur und Anhydridgehalt.
Naphthyl oxychlorphosphin 3,0 g, Versuchsdauer im allgemeinen 1 Stunde.

Versuch Nr.	mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Strom- stärke ml/h	Gehalt an $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2$	Temp. °C	gefunden		Wiederholung		Mittel- werte
					ml 0,1 n- NaOH	%	Vers. Nr.	gefunden %	
24	30,42	1100	4,1	115	4,736	95,08	25	95,7	95,4
26	30,28	1050	8,3	72	4,911	99,04	27	99,7	99,4
29	30,13	1150	18,5	72	4,934	99,98			100,0
30	30,09	1200	21	115	4,761	96,64	31, 32	98,72, 96,7	97,3
33	30,60	1250	26	72	5,017	100,14			100,14
36	30,52	1250	41	115	4,989	99,86	37	99,40	99,6

Die weiteren Versuche nach Tabelle III hatten daher den Einfluß des Anhydridgehaltes und der Temperatur zum Gegenstand. Phosphin mit ganz geringem Anhydridgehalt versagt bei großer Stromstärke und hoher Temperatur (115°) nach Versuch 24 und 25 noch stärker als nach Versuch 3 bis 8, bei angereichertem Anhydridgehalt von 19 bis 25% sind die Abgänge geringer (Versuch 30 bis 32) und bei 39 bis 43% wird fast der berechnete Wert erhalten (Versuch 36 und 37). Bei tieferer Temperatur von 72°, wenig über dem Schmelzpunkt des reinen Naphthyl oxychlorphosphins, liegen die Werte durchaus besser, die Abgänge liegen bei 6 bis 10% Anhydridgehalt unter 1% (Versuch 26 und 27), bei 16 und mehr Prozent Anhydridgehalt ist die Umsetzung vollständig (Versuch 29 und 33).

Sowohl tiefe Temperatur wie auch eine teilweise Erschöpfung des Reagens wirken demnach ganz wider Erwarten im Sinne vollständigerer Umsetzung des Wassers. Der Einfluß des Anhydridgehaltes läßt sich er-

klären, wenn man die hygroskopische Beschaffenheit von Phosphinsäureanhydrid⁸ in Erwägung zieht, das vermutlich eine rasche Bindung des Wassers nach der Gleichung $C_{10}H_7PO_2 + H_2O = C_{10}H_7PO(OH)_2$ bewirkt. An Stelle der ersten oben angegebenen Reaktionsstufe tritt offenbar wenigstens zum Teil die Bildung von Phosphinsäure aus dem vorhandenen Anhydrid, das nach Stufe 2 wieder zurückgebildet wird und solcher Art als Katalysator wirkt. Der Vorteil der tieferen Temperatur dürfte physikalisch mit der größeren Neigung zum Übergang des Wassers in die flüssige Phase zu erklären sein und in gleicher Art das übereinstimmende Verhalten des Zimtsäurechlorids begründen. Sicher beruhen beide Einflüsse nicht auf einer Förderung der Chlorwasserstoffbildung, sondern eines vorangehenden Absorptionsvorganges.

C. Praktische Schlußfolgerungen.

Eine Berichtigung an den früheren Angaben⁹ über die Einrichtung und Ausführung der maßanalytischen Wasserbestimmungen mit Naphthyl-oxychlorphosphin ist nicht vorzunehmen. Bei Versuchen, die nicht an sich eine große Stromstärke erfordern, empfiehlt sich die bisher erprobte Arbeitsweise bei der Temperatur von ungefähr 105° und einer Stromstärke von 200 ml/h, bei größeren Wassermengen bis zu 400 ml/h. Die Einhaltung tieferer Temperaturen bei kleiner Stromstärke ist nicht zweckmäßig wegen des größeren Zeitbedarfs für die Erfassung des Chlorwasserstoffes.

Erfordert das Experiment an sich eine größere Stromstärke, so ist dem der Vorgang der Wasserbestimmung durch Verminderung der Temperatur des Phosphins anzupassen, im äußersten Falle bei etwa 1000 ml/h auf etwa 75°. Die Verzögerung im Auftreten des Chlorwasserstoffes wird durch den rascheren Strom ausgeglichen. Mit Rücksicht auf die Rolle des Anhydridgehaltes des Phosphins nimmt man bei verhältnismäßig frischer Füllung des Apparats vor der praktischen Analyse einen Testversuch mit kristallisiertem Bariumchlorid vor. Hohe Stromstärken bei hoher Temperatur bergen die Gefahr einer unvollständigen Umsetzung des Wassers.

Der Chlorgehalt des Phosphins kann bei höherer Temperatur und langsamem Strom auch zu mehr als einem Drittel, und zwar bis etwa zwei Fünftel ausgenutzt werden, was 25 bis 30 mg Wasser auf 1 g Phosphin entspricht. Bei tiefer Temperatur ist eine so weit gehende Erschöpfung wegen zunehmender Zähflüssigkeit des Umsetzungsmittels nicht möglich.

Die Versuchsdauer erfährt durch die größere Stromstärke eine Verkürzung, die durch die Temperaturerniedrigung zum Teil wieder behoben

⁸ Vgl. A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1748 (1892).

⁹ S. Fußnote 2.

wird. Bei den Versuchen mit 4,5 mg Wasser (rund 5 ml 0,1 n-Lauge), 72° und 1000 ml/h Stromstärke konnte die Zeit von 1 Stunde eingehalten werden, während bei 105° und 200 ml/h 1½ Stunden erforderlich waren. Eine weitere Verkürzung bei Verzicht auf Berücksichtigung des Blindwertes ist möglich.

Eine praktisch zu berücksichtigende Verzögerung im Auftreten des Chlorwasserstoffes bei erschöpftem Phosphin tritt nicht ein.

Zusammenfassung.

Das Naphthyloxychlorphosphin wurde ergänzend in zwei Punkten auf sein Verhalten im Vergleich zum Zimtsäurechlorid untersucht.

Ein zunehmendes Festhalten des Chlorwasserstoffes durch das Phosphin infolge zunehmender Erschöpfung ließ sich im Gegensatz zum Zimtsäurechlorid nicht nachweisen. Die höchste zulässige Stromstärke hängt (abgesehen von der Apparatur) von der Versuchstemperatur und vom Grade der Erschöpfung des Umsetzungsmittels ab, in der Art, daß größere Stromstärken die Einstellung tieferer Temperaturen und einen größeren Anhydridgehalt des Phosphins voraussetzen.

Für die Arbeitsweise bei größeren Stromstärken (bis zu 1000 ml/h) konnten die einzuhaltenden Versuchsbedingungen angegeben werden.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Deutschen Alpen-Universität
Innsbruck. Direktor: Prof. Dr. L. Kofler.

Zur Gehaltsbestimmung von Gemischen zweier Aldehyde oder Ketone.

Von

Maria Brandstätter.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Juli 1944.)

Zur Bestimmung einzelner Aldehyde und Ketone sind viele Verfahren bekannt, ebenso zur Gesamtbestimmung von Gemischen. Es gibt jedoch kaum Methoden zur quantitativen Bestimmung von zwei oder mehreren Aldehyden bzw. Ketonen nebeneinander.¹ Im folgenden soll ein Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Gemischen zweier Aldehyde oder Ketone in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone beschrieben werden. Das Verfahren beruht auf der Bestimmung der Lichtbrechung mit Hilfe der Glaspulvermethode von Kofler.²

Die Glaspulvermethode diente ursprünglich zur Kennzeichnung von Einzelsubstanzen. Man versetzt ein mikroskopisches Präparat der Substanz mit ein paar Stäubchen eines Glaspulvers von bekannter Lichtbrechung, schmelzt auf dem Heizmikroskop und vergleicht die Lichtbrechung der Schmelze mit der der Glassplitter. Man sucht nun aus einer Skala von 23 Pulvern das entsprechende Glas und erhitzt nach dem Schmelzen so lange, bis die Glassplitter unsichtbar geworden sind, d. h. bis Schmelze und Glassplitter die gleiche Lichtbrechung aufweisen. Es werden der Brechungsexponent des Glases und die Temperatur angegeben, bei der die Lichtbrechung der Schmelze mit der des Glases übereinstimmt, z. B. für das Hydrazon des Formaldehyds $n = 1,6718$ bei 176° .

Zur Vermeidung von Störungen infolge von Dispersionsunterschieden zwischen Schmelze und Glaspulver wird die Lichtbrechung zweckmäßig nicht in weißem, sondern in monochromatischem Licht bestimmt. Kofler² verwendet ein Spezialrotfilter, mit dem alle aus unserem Institut

¹ A. Castiglioni, Z. analyt. Chem. **119**, 287 (1940).

² L. Kofler, Mikrochem. **22**, 241 (1937); Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beih. Z. Ver. dtsh. Chem. Nr. 46 (1942); Chem.-Ztg. **68**, 43 (1944).

veröffentlichten Werte ermittelt sind. Das Filter ist zwar nicht absolut monochromatisch, aber für praktische Zwecke ausreichend; die Ablesefehler sind im allgemeinen nicht größer als $\pm 1^\circ$. Bei den vorliegenden 2,4-Dinitrophenylhydrazonen ist die Dispersion aber wesentlich größer als bei den zahlreichen anderen bisher im Institut untersuchten Schmelzen organischer Substanzen. Es treten daher bei Verwendung des Rotfilters Dispersionsunterschiede gegenüber den Glaspulvern auf, die die Genauigkeit der Ablesung der Brechungsexponenten beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurden die Bestimmungen im Natriumlicht durchgeführt. Im Gegensatz zu den anderen bisher aus dem Institut veröffentlichten Werten beziehen sich die Angaben der vorliegenden Arbeit und des Diagrammes auf Natriumlicht. In der Tabelle sind daneben zum Vergleich außerdem noch die mit dem Rotfilter bestimmten Werte angegeben.

Zur Gehaltsbestimmung eines Zweistoffgemisches stellt man ein Diagramm auf, wobei man auf die Abszisse die Mischungsverhältnisse und auf die Ordinate die Temperaturen aufträgt, bei denen Übereinstimmung der Lichtbrechung der betreffenden Glassplitter und der Schmelze besteht. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die Lichtbrechung der beiden Substanzen mit ein und demselben Glas der Skala bestimmt werden kann. Unterscheidet sich jedoch die Lichtbrechung der Schmelzen der beiden Stoffe stark voneinander oder hindert Zersetzung ein weiteres Erhitzen der Schmelze, so müssen zwei oder mehr Glaspulver für die Aufstellung eines Diagrammes herangezogen werden. Je größer der Unterschied in der Lichtbrechung ist, um so genauer werden die Bestimmungen.

Voraussetzung für die Verwendbarkeit dieser Methode ist, daß sich die Schmelzen der zwei in Frage stehenden Substanzen weit genug in ihrer Lichtbrechung unterscheiden. Die Differenz bei den homologen aliphatischen Aldehyden und Ketonen ist so groß, daß man auch bei den Derivaten noch einen für quantitative Bestimmungen ausreichenden Unterschied erwarten konnte.

Als geeignet wurde 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefunden, dessen Verwendung für quantitative Bestimmungen von Carbonylverbindungen bekannt ist.^{3,4} Der Unterschied in der Lichtbrechung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone bei benachbarten Homologen beträgt 30 bis 35° je Methylgruppe, so daß mit 1 bis 3% Fehler gerechnet werden muß. Liegen die zu bestimmenden Substanzen dagegen weiter auseinander, z. B. Formaldehyd—Propionaldehyd, so beträgt der Unterschied der Hydrazone über 60°, wodurch naturgemäß eine genauere Bestimmung möglich ist.

³ H. A. Iddles und C. E. Jackson, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 454—456 (1935); durch Chem. Zbl. 1935 II, 1410.

⁴ R. E. Houghton, Amer. J. Pharmac. 106, 62 (1934), durch Chem. Zbl. 1934 I, 3891. — G. W. Perkins und M. W. Edwards, Amer. J. Pharmac. 107, 208 (1935), durch Chem. Zbl. 1935 II, 3136.

Bei der quantitativen Bestimmung von zwei Aldehyden oder Ketonen in einer Lösung wird das Mengenverhältnis der beiden Verbindungen aus der Lichtbrechung der Schmelze des gefällten 2,4-Dinitrophenylhydrazongemisches ermittelt, der Gesamtcarbonylgehalt nach einer der üblichen Methoden, am besten titrimetrisch, bestimmt.

Das Fällen des Gemisches geschieht in folgender Weise: 0,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden mit 30 ml Äthylalkohol, dem aliquoten Teil des Aldehyd- bzw. Ketongemisches und 5 Tropfen konz. Salzsäure auf dem Wasserbad mit Rückflußkühler etwa 10 Minuten gekocht. Nach

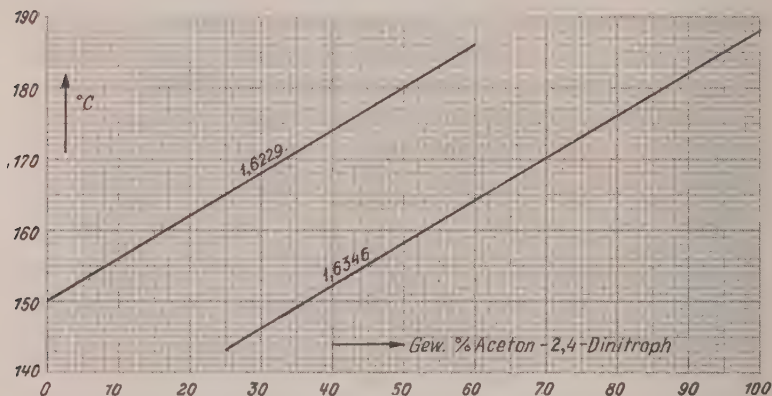


Abb. 1. 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Methylpropylketons und Acetons.

dem Abkühlen fügt man die etwa dreifache Menge Wasser zu und läßt einige Stunden stehen. Dann wird filtriert, mit Wasser nachgewaschen und die Kristalle über Nacht im Exikkator unter Vakuum getrocknet.

Wie in einer früheren Arbeit beschrieben wurde, neigen die einfachen aliphatischen 2,4-Dinitrophenylhydrazone zu Mischkristallbildung,⁵ wodurch die Brauchbarkeit dieses Reagens zur qualitativen Analyse beeinträchtigt wird. Bei der Verwendung zur quantitativen Bestimmung mit Hilfe der Lichtbrechung dagegen bietet dieser Umstand einen Vorteil, da in Form der Mischkristalle eine gleichmäßigere Abscheidung begünstigt ist.

Für die Bestimmung der Lichtbrechung dürfen natürlich nur vollständig trockene Kristalle verwendet werden. Nach dem Trocknen wird das Hydrazongemisch verrieben, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu erreichen.

In der nachstehenden Tabelle sind für die 2,4-Dinitrophenylhydrazone die Schmelzpunkte und die Angaben über die Lichtbrechung der

⁵ M. Brandstätter, Mikrochem. 32, 33 (1944).

Tabelle.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des	Fp. °C	Natriumlicht		Rotlicht	
		Brechung des Glases	Temp. °C	Brechung des Glases	Temp. °C
Formaldehyd	169	1,6718	176	1,6482	190
Acetaldehyd	167	1,6482	190	1,6346	186
		1,6593	169	1,6482	161
Propionaldehyd	155	1,6346	180	1,6346	153
		1,6482	154		
Butyraldehyd	122	1,6482	119	1,6346	119
Isobutyraldehyd	184	1,6010	198	1,5898	189
Aceton	128	1,6346	188	1,6128	195
		1,6482	162	1,6229	179
		1,6593	143	1,6346	157
Methyläthylketon	117	1,6229	176	1,6010	186
		1,6346	154	1,6128	163
		1,6482	128	1,6346	126
Methylpropylketon	144	1,6128	170	1,6010	161
		1,6229	150		
Methylbutylketon	110	1,6128	137	1,6010	127
		1,6229	117		
Methylisobutylketon ..	94	1,6128	142	1,6128	111
		1,6229	122		

Schmelzen im Natrium- und im Rotlicht zusammengestellt. Wo es für die Aufstellung der Diagramme notwendig bzw. möglich war, wurde die Lichtbrechung mit mehreren Gläsern der Skala bestimmt. Aus der Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß sich die benachbarten Homologen infolge des geringen Unterschiedes der Lichtbrechung mit ein und demselben Glaspulver vergleichen lassen. Man kann in diesen Fällen mit Hilfe der hier angegebenen Werte ohne weiteres ein Refraktionsdiagramm aufstellen. Dies gilt beispielsweise für Aceton und Methyläthylketon, ferner für Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd untereinander, ebenso für Methyläthylketon, Methylpropylketon und Methylbutylketon. Formaldehyd und Acetaldehyd lassen sich nur im Rotlicht mit demselben Glas bestimmen. Für das Methyläthylketon besteht durch die dort angegebenen drei Gläser die Möglichkeit, mit jedem der vier anderen Ketone ein einfaches Diagramm zu zeichnen. Bei weiter auseinanderstehenden Substanzen müssen zwei oder mehr Gläser herangezogen werden. Hier genügen für die Aufstellung des Diagramms nicht mehr die Werte für die Einzelsubstanzen, sondern es müssen auch noch die Werte für einige geeignete Mischungen bestimmt werden. Als Beispiel ist in Abb. 1 das Dia-

gramm für die Hydrazone des Methylpropylketons und des Acetons wiedergegeben. Es ist naturgemäß für die Genauigkeit der Bestimmungen von Vorteil, wenn die Linien der Temperaturwerte steiler verlaufen, bzw. mehrere Gläser für ein Diagramm herangezogen werden müssen.

Mit den Paaren Formaldehyd:Acetaldehyd, Acetaldehyd:Propionaldehyd, Acetaldehyd:Butyraldehyd, Aceton:Methyläthylketon, Aceton:Methylpropylketon und Methyläthylketon:Methylisobutylketon wurden jeweils mehrere Analysen durchgeführt, und zwar mit Lösungen der genannten Aldehyde und Ketone, die von fremder Hand zusammen gemischt worden waren. Die durchschnittlichen Fehler betrugen $\pm 1\%$, der größte Fehler $2\frac{1}{2}\%$.

Die Methode läßt sich auch für andere Aldehyde und Ketone verwenden, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin quantitativ fällbar sind und einen genügend großen Unterschied in der Lichtbrechung der Schmelze besitzen (unterste Grenze etwa 30°). Isomere lassen sich in der Regel nicht mit der Lichtbrechung quantitativ bestimmen.

Es wurden auch einige aromatische Verbindungen in die Untersuchungen einbezogen, die ja bekanntlich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin sehr gute Werte liefern. Die Derivate hatten jedoch den Nachteil, daß sie unter starker Zersetzung schmelzen, wie Zimtaldehyd-, Benzaldehyd-, Salicylaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon. Durch das Zumischverfahren⁶ kann man aber auch in solchen Fällen Bestimmungen durchführen, z. B. bei den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von Benzaldehyd und Zimtaldehyd, bei denen die Differenz nach Zumischung (30 Teile Salophen + 70 Teile Hydrazon) noch 35° beträgt. Es ist auch denkbar, daß durch ein anderes Fällungsmittel Verbindungen erzielt werden, die beständiger sind und sich daher für die Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelze auch bei aromatischen Verbindungen eignen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Mikroverfahren zur Gehaltsbestimmung von Gemischen zweier Aldehyde oder Ketone beschrieben.

Man fällt die Aldehyde oder Ketone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und ermittelt den Gehalt der Hydrazonmischung durch Bestimmung der Lichtbrechung mit Hilfe der Glaspulvermethode von Kofler.

Es werden die Werte für die Lichtbrechung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Form-, Acet-, Propion-, Butyr- und Isobutyraldehyds und des Acetons, Methyläthyl-, Methylpropyl-, Methylbutyl- und Methylisobutylketons angegeben.

Mit Hilfe des Verfahrens lassen sich mit Ausnahme von Isomeren bei allen zwischen zwei von diesen Aldehyden oder Ketonen möglichen Mischungen Gehaltsbestimmungen ausführen.

⁶ H. J. Lennartz, Z. analyt. Chem. (im Druck).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.
Direktor: Prof. Dr. H. Lieb.

Die Bestimmung von Aneurin in lecithinhaltigen Massen.

Von
W. Hurka.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Juli 1944.)

Bei der Bestimmung von Aneurin in vitaminisierten, lecithinhaltigen Präparaten versuchten wir die Methode von M. Pyke¹ anzuwenden. Dieses Verfahren ist einfach und läßt sich rasch ausführen. Trotz sorgfältiger Beachtung der Vorschrift, die allerdings ganz allgemein für Nahrungsmittel gilt, wurden keine einheitlichen Ergebnisse erhalten. Die Werte schwankten außerordentlich und lagen stets beträchtlich unter dem Wert, den man auf Grund der zugesetzten Aneurinmenge erwarten mußte. In einer Reihe von Versuchen wurden verschiedene Maßnahmen getroffen, die zunächst alle nicht zum Ziele führten. Das Extraktionsmittel wurde in seiner Konzentration verändert, andere Extraktionsmittel wurden verwendet und die Dauer der Extraktion verlängert. In einer Versuchsreihe wurden günstige Ergebnisse erhalten, wenn man zu dem Extraktionsgut Rohrzucker zusetzte. Doch erwiesen sich die auf diese Weise erhaltenen Werte als nicht reproduzierbar. Die bekannte Stabilität des Aneurins in saurem Milieu läßt an eine Zerstörung des Vitamins durch länger dauerndes Kochen während der Extraktion nicht denken. Für die zu niedrigen Werte, die man erhielt, konnten demnach nur zwei Faktoren verantwortlich gemacht werden:

1. Die Extraktion mit den angewandten Lösungsmitteln, verdünnter Salzsäure und verdünnter Essigsäure, läßt sich nicht quantitativ durchführen. Möglicherweise bilden sich Klümpchen, die das Anziehen nicht mehr gestatten.

2. Es liegt ein Stoff vor, der eine Zerstörung des Vitamins während der Extraktion bewirkt. Die Wirksamkeit dieses Stoffes wird dadurch

¹ M. Pyke, Chemische Vitamin-Bestimmungsmethoden. Stuttgart 1939.

erhöht, daß die Extraktion bei einer Temperatur von 100° vorgenommen wird. Die erste Möglichkeit konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß das zu untersuchende Material mit der gleichen Menge Seesand fein zerrieben wurde. Da sich durch diese Maßnahme die Ergebnisse nur unwesentlich verbesserten, nahmen wir als Ursache einen in der Lecithinmasse vorhandenen, das Aneurin bei der Extraktion teilweise zerstörenden Faktor an. Es galt, die Natur dieses Faktors aufzuklären und seine Wirkung auszuschalten.

Reagenzien und Geräte.

1. Salzsäure 1%ig. 2. Methanol. 3. Natronlauge 30%ig. 4. Kaliumcyanoferrat(III) 1%ig. 5. Isobutanol. 6. 25 bis 30 Reagensgläser (160 zu 16 mm) und ebensoviele dazu passende Korken. 7. Stehkolben mit weitem Hals mit 250 ml Inhalt. 8. Pipetten: 1 zu 1 ml; 1 zu 2 ml; 2 zu 3 ml; 1 zu 10 ml; 1 Stangenpipette zu 5 ml. 9. Analysenquarzlampe und Stufenphotometer mit Einrichtung zur Fluorescenzmessung.

Ausführung der Untersuchung.

Wir hatten bei unseren Versuchen erst Erfolg, als die Bestimmung unter Berücksichtigung der Extraktionszeit ausgeführt wurde. 2 g der zu untersuchenden Substanz wurden mit der gleichen Menge reinem Seesand fein zerrieben, in den 250 ml fassenden Rundkolben eingebracht und 100 ml 1%iger Salzsäure zugesetzt. Man läßt vom ersten Aufsieden 20 Sekunden kochen und entnimmt 3 ml Flüssigkeit für den Nullwert und 3 ml Flüssigkeit für den Blindversuch. Als Nullwert wird derjenige bezeichnet, den man erhält, wenn man den Aneurin Gehalt in einer Lösung bestimmt, die 20 Sekunden aufgeköcht worden ist. Nun setzt man sofort einen Rückflußkühler auf und stellt den Kolben *ins siedende Wasserbad*. In folgenden Zeitabschnitten wurden jeweils 3 ml Lösung durch vorsichtiges Pipettieren entnommen: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 60 (120, 180) Minuten.

3 ml der zur Extraktion verwendeten 1%igen Salzsäure werden in ein Reagensglas abpipettiert, 2 ml Methanol, 1 ml 30%ige Natronlauge und 0,3 ml 1%iges Kaliumcyanoferrat(III) dazugefügt. Man schüttelt einmal kräftig durch und extrahiert im selben Gefäß das entstandene Thiochrom durch 2 Minuten langes kräftiges Schütteln mit 13 ml Isobutanol. Man wartet ab, bis die Schichten sich getrennt haben. Die Trennung kann durch Zentrifugieren beschleunigt werden. Von der isobutanolischen Schicht pipettiert man vorsichtig ungefähr 10 ml in ein anderes Reagensglas ab und trocknet durch Zusatz von etwa 0,25 g wasserfreiem Natriumsulfat. Man beschleunigt den Trockenprozeß durch kräftiges Umschütteln. Nach dem Absetzen des Natriumsulfats wird die Fluorescenzintensität in der 5-mm-Küvette gegen das Standardplättchen

BB (Zeiß) gemessen. In jeder Versuchsreihe wird ein Blindversuch angesetzt, der wie vorerwähnt behandelt wird, lediglich der Zusatz von Kaliumcyanoferrat(III) wird unterlassen. Die bei dem Blindversuch erhaltene prozentuelle Lichtschwächung wird vom Ernstversuch in Abzug gebracht.

Eichung des Standardplättchens BB von Zeiß. Durch Einwägen von 2 mg Aneurinhydrochlorid und Lösen in 100 ml Wasser (Meßkolben), stellt man eine Lösung her, die 20 γ B_1 im Milliliter enthält. Von dieser Lösung nimmt man 3 ml und führt die unter „Ausführung der Untersuchung“, Absatz 2, angegebenen Arbeiten durch. Man mißt die Fluoreszenzintensität gegen das Standardplättchen BB und bringt von der prozentualen Schwächung den Wert, den man bei einem hier angestellten Blindversuch, also ohne Zusatz von Kaliumcyanoferrat(III), erhalten hat, in Abzug. Der erhaltene Wert, in prozentualer Lichtschwächung, gibt die Fluoreszenzintensität einer Lösung mit 2 mg-% Aneurinhydrochlorid wieder. Man rechnet ihn auf 100% um und erhält so die Fluoreszenzintensität des Standardplättchens.

In den weiter unten abgebildeten Kurven sind auf der Ordinate die B_1 -Werte in Milligramm-Prozent und auf der Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen. Daß die Kurvenzeichnung berechtigt ist, zeigt die Tabelle I. Sie gibt das Ausmaß der Schwankungen wieder. Die Ablesegenauigkeit am Stufenphotometer ist bestenfalls $\pm 1\%$ absolut, in der Regel $\pm 2\%$; z. B.: abgelesener Wert 65%, mögliche Werte 64 bzw. 66%.

Tabelle I.
Probe 3610 b, Kurve A.

Erhitzungs- zeit in Minuten	Licht- schwächung* in % minus Blindwert	Aneurin in mg-%	Erhitzungs- zeit in Minuten	Licht- schwächung in % minus Blindwert	Aneurin in mg-%
0	49,0	48,07	14	53,0	52,00
2	55,0	54,00	16	54,0	52,97
4	57,5	56,41	18	48,0	47,11
6	53,0	52,00	20	45,0	44,15
8	53,0	52,00	30	41,0	40,22
10	54,0	52,97	60	40,0	39,24
12	53,0	52,00			

In der Abb. 1, Kurve A, Probe 3610 b, Sollgehalt 60 mg-% B_1 , sieht man, daß der Nullwert bei 48 mg-% liegt. Bis zur vierten Minute steigt dieser Wert und erreicht 56,4 mg-%. Nach diesem Maximum, das dem Sollwert sehr nahe kommt, fällt die Kurve ab. Nach 10 Minuten Ex-

* Bei diesem und anderen hier gebrauchten Ausdrücken ist die sinn-gemäße Übertragung auf Fluoreszenzmessungen angenommen worden.

traktion ist der Wert auf 53 mg-% gesunken und nach 60 Minuten liegt er etwas über 36 mg-% Aneurin. Das Aneurin wird demnach zunächst nahezu vollkommen durch das Extraktionsmittel aufgenommen, um aber dann in kurzer Zeit durch einen im untersuchten Lecithin vorhandenen Faktor zerstört zu werden. Daß die Zerstörung durch einen im Lecithin vorhandenen Stoff hervorgerufen wird, läßt sich leicht dadurch zeigen, daß man reine Aneurinlösungen derselben Untersuchungstechnik unter-

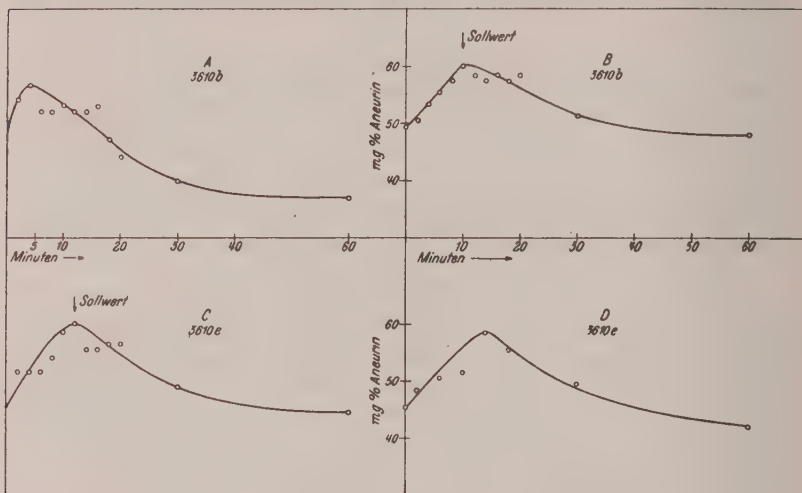


Abb. 1.

wirft. Die Tabelle II zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen. Sie wurde genau so durchgeführt, nur an Stelle von 2 g Lecithin wurden 2 ml B_1 -Lösung verwendet, die die gleiche Menge B_1 enthielten wie die sonst verwendete Lecithineinwaage. Wir bezeichnen 60 mg-% B_1 mit 100% Lichtdurchlässigkeit.

Tabelle II.

Kochdauer in Minuten	Aneurin in % der Licht- durchlässigkeit	Sollgehalt in % der Licht- durchlässigkeit	Kochdauer in Minuten	Aneurin in % der Licht- durchlässigkeit	Sollgehalt in % der Licht- durchlässigkeit
2	99,6	100,0	30	70,3	100,0
5	100,0	100,0	60	100,0	100,0
10	95,3	100,0	120	99,6	100,0
20	89,0	100,0			

Man sieht daraus, daß nach 120 Minuten Kochdauer noch das gesamte B_1 vorhanden ist. Der Wert von 30 bzw. 20 Minuten dürfte auf einem Meßfehler beruhen.

Hiermit ist bewiesen, daß reine Aneurinlösungen kein Absinken bis zu 120 Minuten Kochdauer zeigen, während das bei aneurinvitami-
nisierten Lecithinpräparaten der Fall ist. Daß sich die in Abb. 1, beim
Präparat 3610 b, erhaltenen Ergebnisse reproduzieren lassen, zeigt die
Kurve B. Bei einem anderen Präparat (Sollgehalt 60 mg-% B_1) zeigen
sich ebenso reproduzierbare Verhältnisse, dargestellt durch die Kurven C
und D. Auf Grund dieser Ergebnisse wäre es nun möglich, einfach fest-
zulegen, daß nach einer Extraktionsdauer von z. B. 4 Minuten die Be-
stimmung durchgeführt wird und die so erhaltenen Werte als Grundlage
für die Berechnung genommen werden. Dies ist nicht so, denn die
Maxima liegen nicht bei der gleichen Extraktionszeit: Bei der Kurve A
liegt sie bei 4 Minuten, bei der Kurve B bei 10 Minuten, bei der Kurve C

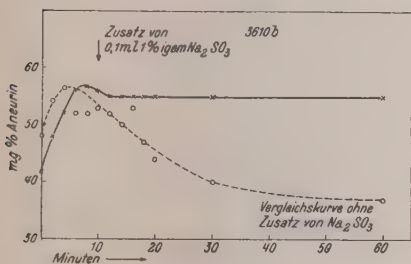


Abb. 2.

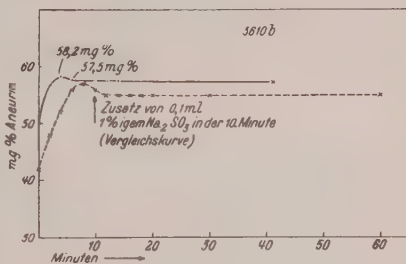


Abb. 3.

bei 12 Minuten und bei der Kurve D bei 14 Minuten. Um eine einfache
Bestimmungsmethode zu erhalten, mußte der aneurinerstörende Stoff
erkannt und ausgeschaltet werden. Die Vermutung lag nahe, daß infolge
Ranzigwerdens Peroxyde in den Lecithinpräparaten vorhanden waren
und daß diese bei der Extraktionstemperatur einen Teil des Aneurins
vernichteten. Die Untersuchung ergab auch hohe Peroxydzahlen. Man
mußte also durch Zusatz eines Reduktionsmittels die Peroxyde aus-
schalten. Die Abb. 2 zeigt zwei Kurven. Beide stammen von dem
Präparat 3610 b. Die ausgezogene Kurve verläuft nach 12 Minuten
horizontal, zeigt also keinen weiteren Abfall. In der zehnten Minute
wurde 0,1 ml einer 1%igen Natriumsulfitlösung zugesetzt und man sieht,
daß der Einfluß der Peroxyde sofort aufhört und innerhalb der
Untersuchungsdauer nicht mehr in Erscheinung tritt. Die gestrichelte
Kurve gibt den Verlauf des Parallelversuches ohne Natriumsulfitzusatz
wieder.

In Abb. 3 beim Präparat 3610 b wurde 0,1 ml der 1%igen Natrium-
sulfitlösung schon vor Beginn des Versuches zugesetzt. Man sieht, daß
das Maximum wieder nach der vierten Minute erreicht wird und dann
praktisch kein Absinken mehr erfolgt. Es wurde somit durch den Zusatz

von 0,1 ml 1%iger Natriumsulfitlösung bei Beginn des Versuches die Möglichkeit geschaffen, Aneurin in Lecithinpräparaten zu bestimmen.

Die von uns angegebene Vorschrift wird in folgendem Satz wiedergegeben: Man setzt vor Beginn der Extraktion 0,1 ml 1%iger Natriumsulfitlösung zu, läßt vom ersten Aufwallen an 20 Sekunden sieden und stellt die Lösung während 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad.

Unsere Untersuchungen wurden auch auf Hefe ausgedehnt. Auch hier wurden gute Erfolge erzielt. Frl. stud. chem. *Ingeborg Haberkorn* danke ich für ihre Mithilfe.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren (Thiochrom) zur Bestimmung von B_1 in Lecithinpräparaten angegeben. Als bestimmungshemmende Faktoren wurden Peroxyde angenommen, die durch ein Reduktionsmittel, z. B. Natriumsulfit, leicht ausgeschaltet werden können.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.
Direktor: Prof. Dr. R. Fischer.

Zur Identifizierung kleinster Flüssigkeitsmengen durch die Mikrobrechungsindexbestimmung.

Von

R. Fischer und G. Kocher.

(Eingelangt am 3. August 1944.)

Über die Identifizierung kleinster Flüssigkeitsmengen hat der eine von uns (Fischer¹) bereits kurz berichtet. Mit Hilfe der Mikroküvette (Fischer¹) läßt sich auf dem Koflerschen Mikroschmelzpunktapparat der Brechungsindex einer Flüssigkeit in einfacher Weise bestimmen. Mit der damals skizzierten Methode wurde eine größere Anzahl organischer Flüssigkeiten untersucht, so daß nunmehr die Möglichkeit besteht, unter Heranziehung des Siedepunktes die auf S. 180 ff. angeführten Substanzen in Mengen von 1 bis 3 mg zu identifizieren.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die zu untersuchende Flüssigkeit in der Mikroküvette zusammen mit einem Glaspulver, dessen Brechungsindex genau bekannt ist, auf dem Mikroschmelzpunktapparat erhitzt wird, bis Glas und Flüssigkeit gleich brechen (Verschwinden der Beckeschen Linie). Die hierbei gefundene Temperatur dient zur Charakterisierung der Substanz. Man arbeitet mit monochromatischem Licht (Natriumlicht oder Rotfilter, wobei ersteres das geeignetere ist). Außerdem spielen auch die Differenzen der Werte, die bei Verwendung beider Wellenlängen erhalten werden, für die Erkennung eine gewisse Rolle. Die bei der Bestimmung erhaltenen Temperaturen werden einerseits als solche zusammen mit dem jeweilig verwendeten Glaspulver zur Identifizierung herangezogen, andererseits können sie zur Umrechnung nach dem Brechungsindex der Flüssigkeit bei 20° verwendet werden.

Voraussetzung für die Bestimmung war das Vorhandensein einer Anzahl von Glaspulvern mit bestimmten Brechungsindizes. Fußend auf einer Glaspulverreihe von Link und Köhler² haben Kofler und Rueß³ zur Brechungsindexbestimmung von Schmelzen organischer Natur eine Skala mit 24 Pulvern aufgestellt:

1,3400	1,4750	1,5101	1,5502	1,5898	1,6346
1,4339	1,4840	1,5203	1,5609	1,6010	1,6482
1,4584	1,4937	1,5301	1,5700	1,6128	1,6593
1,4690	1,5000	1,5400	1,5794	1,6229	1,6718

Da jedoch viele organische Flüssigkeiten ein so niedriges Brechungsvermögen besitzen, daß diese Glaspulverreihe nicht zu deren Identifizierung ausreicht, wurde sie von uns durch Natriumfluorid und Lithiumfluorid ergänzt, von denen die Herstellung glasiger, isotroper Schmelzen gelang. Bekanntlich erhält man durch Konstanthaltung der Temperatur und einseitigen Wärmeabfluß aus einer Schmelze größere einheitliche Kristalle (*Kypopoulos*⁴), die für optische, lichtelektrische und dielektrische Untersuchungen geeignet sind. Wir arbeiteten hiebei folgendermaßen: Natriumfluorid, dessen Schmelzpunkt bei 988° liegt, wird in einem Platintiegel in den auf 1080° erhitzten elektrischen Ofen eingeführt, wobei man die Temperatur an einem Thermolement abliest, das an der Seite des Platintiegels in den Schmelzraum gebracht wird. Durch Einschalten eines geeigneten Widerstandes erniedrigt man während der Dauer von acht Stunden die Temperatur auf 980°. Das geschmolzene Natriumfluorid erstarrt innerhalb dieses Temperaturbereiches vollkommen klar und durchsichtig, die wäßrige Lösung der Schmelze reagiert gegen Phenolphthalein nicht alkalisch. Hingegen entstehen bei rascherem Abkühlen trübe, für die Brechungsindexbestimmung nicht verwendbare Schmelzstücke. Das bei 843° schmelzende Lithiumfluorid wird bei 950° im elektrischen Ofen zum Schmelzen gebracht und in acht Stunden auf 800° abgekühlt. Nach dem Aufkochen in Wasser unter Zugabe eines Tropfens Phenolphthalein entsteht meist eine gerade noch merkliche Rosafärbung, ein Beweis, daß nur Spuren alkalischer Zersetzungsprodukte entstanden sind. Die Verwendung des Gasdruckluftgebläses führt unter aufmerksamer Beobachtung der geschmolzenen Fluoride etwas schneller zum Ziel. Die anfangs leicht bewegliche, durchsichtige Schmelze erscheint bei langsamem Abkühlen (5 bis 6 Stunden) durch vorsichtiges Verkleinern der Flamme von einem gewissen Punkt an zähflüssig, wobei später von der Peripherie aus gegen das Zentrum gerichtete Risse entstehen, die dann bereits auf den festen Aggregatzustand dieser Teile der Schmelze schließen lassen; bei Beginn der Rissebildung ist die Temperatur besonders langsam zu senken.

Die erkalteten, vollkommen durchsichtigen Schmelzstücke werden zermahlen, bis die entstehenden Splitter ungefähr die Größe der üblichen Glaspulverteilchen besitzen. Nach Aufschlämmen in Methylalkohol trennt man die zu kleinen Teilchen durch Dekantieren ab, die schwereren, am Boden des Becherglases abgesetzten Splitter werden mit Äther gewaschen und kurz getrocknet. Die Brechungsindexbestimmung ergab für Natriumfluorid den Wert 1,3252. Als Einbettungsflüssigkeit benutzten wir

zwecks Nachprüfung des Brechungsindex Methylalkohol, der bei $29,5^{\circ}$ das gleiche Brechungsvermögen aufwies wie die eingebetteten Kristallsplitter. An Hand der sodann vorgenommenen Messung des Methylalkohols bei $29,5^{\circ}$ im *Abbeschen* Refraktometer mit heizbaren Prismen wurde der Wert von 1,3252 erhalten. Für die Brechungsindexbestimmung des Lithiumfluorides (Brechungsindex = 1,3918) diente Isobutylalkohol, dessen Brechungsindex bei $28,5^{\circ}$ mit dem des Lithiumfluorides übereinstimmte. Der Brechungsindex des Isobutylalkohols bei $28,5^{\circ}$ betrug bei der Messung im *Abbeschen* Refraktometer 1,3918. Die gefundenen Werte überprüften wir außerdem an entsprechend geschliffenen Schmelzstücken unmittelbar am *Abbeschen* Refraktometer und beobachteten völlige Übereinstimmung der Werte.

Diese beiden der Skala neu hinzugefügten Pulver mußten zunächst einer Prüfung auf ihre Brauchbarkeit für die Brechungsindexbestimmung unterzogen werden, da sie als Vergleichssubstanzen folgende Eigenschaften besitzen müssen:

1. Unlöslichkeit in den zu untersuchenden Substanzen.

Zu deren Feststellung wurden nach der Bestimmung des Brechungsvermögens von Isopropanol, Äthanol, Methanol, Aceton, Äther und Chloroform diese mit Natrium- bzw. Lithiumfluorid versetzt und die jeweilige Mischung durch vier Wochen in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Die nach Ablauf dieser Zeit von den Bodenkörpern abfiltrierten Flüssigkeiten wurden einer neuerlichen Brechungsindexbestimmung unterworfen, die die vollkommene Übereinstimmung der Brechungsindizes dieser Filtrate mit jenen der ursprünglichen Flüssigkeiten ergab. Von einer Löslichkeit konnte also keine Rede sein.

Eine chemische Veränderung war lediglich bei Ameisensäure und Essigsäure zu beobachten, während alle übrigen auf diese Weise geprüften Substanzen mit Natrium- und Lithiumfluorid nicht in Reaktion traten. Auch beim Erwärmen waren keine Löslichkeitserscheinungen feststellbar.

2. Andauernde Konstanz hinsichtlich der Höhe des Brechungsindex.

Natrium- und Lithiumfluorid wurden ein Jahr lang einerseits über Phosphorpentoxyd, anderseits in feuchter Atmosphäre aufbewahrt. Bei den nach dieser Zeit vorgenommenen Brechungsindexbestimmungen herrschte vollständige Übereinstimmung mit den ursprünglichen Werten der Schmelzen.

Die Ausdehnungskoeffizienten beider Fluoride erreichen erst in der Nähe der Schmelzpunkte meßbare Größen (*Lorenz* u. *Herz*⁵ und *van Loor*⁶): sie spielen daher bei unseren Bestimmungen keine Rolle.

3. Geeignete Form der Splitter.

Die beim Zerkleinern der Schmelze entstehenden Splitter haben großteils Würfelform. Ihre Begrenzungsflächen stehen daher senkrecht

zu den planparallelen Flächen der Mikroküvette, wodurch eine gute Beobachtungsmöglichkeit der *Beckeschen Linie* gegeben ist. Es ist so die Temperatur, bei der Flüssigkeit und Einschlußkörper den gleichen Brechungsindex besitzen, mit größerer Genauigkeit bestimmbar als bei Gläsern, die meist muscheligen Bruch aufweisen.

4. Kein Auftreten von Spannungsdoppelbrechung.

Spannungsdoppelbrechungen, die bei manchen Gläsern störend wirken, konnten weder bei Natrium- noch bei Lithiumfluorid festgestellt werden.

Es ergibt sich daraus die gute Verwendbarkeit von Natrium- und Lithiumfluorid zur Brechungsindexbestimmung von Flüssigkeiten, wobei als einziger Nachteil die Löslichkeit in Wasser und die Reaktionsfähigkeit mit Ameisen- und Essigsäure anzuführen ist. Da aber bei der mikroskopischen Betrachtung sowohl die Auflösung der Splitter in Wasser als auch die unter Gasentwicklung erfolgende Reaktion mit den genannten Säuren und die an den Grenzflächen der Splitter auftretende Korrosion sofort ersichtlich sind, wird man nicht Gefahr laufen, solche Werte zur Identifizierung zu benutzen.

Methodik der Brechungsindexbestimmung: Nach Einführung einer Spur des Glas- oder Mineralpulvers in die Mikroküvette zieht man sie am Ende des flachgedrückten Teiles zu einer dünnen, für Flüssigkeiten gerade noch durchgängigen Kapillare aus, füllt die zu untersuchende Substanz ein (1 bis 3 mm) und zentrifugiert etwa 30 Sekunden in einer Handzentrifuge. Die Flüssigkeit befindet sich nun im flachen Teil der Küvette und bedeckt das Glas- oder Mineralpulver. Um das Zuschmelzen zu erleichtern, soll höchstens die Hälfte der Mikroküvette gefüllt sein. Durch vorsichtiges Erwärmen werden etwa vorhandene Flüssigkeitsreste aus dem verengten Teil entfernt, worauf mit Hilfe eines Mikrobrenners rasch zugeschmolzen wird. Bei stark flüchtigen Substanzen, wie beispielsweise Äther oder Pentan, umfaßt man den flachen Teil mit einem angefeuchteten Filtrierpapierstreifen (Pinzette) oder taucht ihn in ein Becherglas mit kaltem Wasser und schmelzt von der Seite her ab. Die Mikroküvette wird nun zur Durchführung der Bestimmung zwischen zwei anliegenden Metallplättchen auf den Heiztisch des Mikroschmelzpunktapparates gebracht und zur besseren Konstanthaltung der Temperatur mit einer Brücke bedeckt.

Einen gewissen Hinweis auf die Größenordnung des Brechungsindex innerhalb der Pulverskala gewährt der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit, der mit kleinsten Flüssigkeitsmengen auf dem Mikroschmelzpunktapparat (z. B. nach *Emich*, modifiziert nach *Fischer*⁷⁾) bestimmt werden kann und hier als bereits bekannt vorausgesetzt wird. Von einzelnen Ausnahmen (Schwefel- und Halogenverbindungen, deren Brechungsindex verhältnismäßig höher liegt) abgesehen, fallen alle jene Substanzen in

den Bereich der Mineralpulver (1,3252 bis 1,4339), deren Siedepunkte tiefer als 150 bis 170° liegen. Die oberhalb 170° siedenden Verbindungen werden mit Hilfe der Glaspulver untersucht, wobei die geringen Abstände im Brechungsvermögen der einzelnen Vergleichspulver die Identifizierung wesentlich erleichtern.

Unter Berücksichtigung dieser Angaben wird nun jenes Pulver gewählt, das bei Zimmertemperatur niedriger bricht als sämtliche infolge ihres Siedepunktes in Betracht zu ziehenden Substanzen; es muß daher beim Heben des Tubus die *Beckesche Linie* in die Flüssigkeit wandern. Bei einiger Übung läßt sich aus den dunklen Rändern der Totalreflexion auf eine große Brechungsindexdifferenz oder aus der geringen Helligkeit der *Beckeschen Linie* auf eine kleine Brechungsindexdifferenz schließen. Wird die Gleichheit des Brechungsvermögens erst bei so hoher Temperatur erreicht, daß auch die in der Skala nächst tiefer liegenden Pulver zur Bestimmung ausreichen würden, so wählt man, da erfahrungsgemäß 20° etwa 0,01-Indexeinheiten entsprechen, das passendste Vergleichspulver durch Zurückrechnen aus. Bei langsamem Erwärmen beobachtet man nun einen geeigneten Splitter und registriert die Temperatur, bei der die *Beckesche Linie* verschwindet; wird weiter erhitzt, so erscheint sie beim Heben des Tubus an der Innenseite des Glas- oder Mineralsplitters. Die erste Bestimmung liefert nur einen ungefähren Wert der gesuchten Temperatur. Man kühlt daraufhin ab, bis die *Beckesche Linie* wiederum deutlich an der Außenfläche des beobachteten Splitters sichtbar wird, und stellt bei neuerlichem Anheizen den Widerstand so ein, daß die Temperaturzunahme bei allmählichem Schwächerwerden und Verschwinden der Lichtlinie ungefähr 1° je Minute beträgt. Hat man jene Temperatur festgestellt, bei der Gleichheit der Brechungsindizes herrscht, so wird vorsichtig weiter erhitzt, um nach dem neuerlichen Erscheinen der *Beckeschen Linie* langsam abzukühlen und wieder die Temperatur ihres Verschwindens zu beobachten. Aus den bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches gefundenen Werten wird das Mittel genommen und das endgültige Resultat beispielsweise in dieser Form angegeben: n_D 1,3400 bei 30,5°. (Als Lichtquelle verwendeten wir eine Natriumdampflampe, da die Brechungsindizes der Glas- bzw. Mineralpulver für die gelbe Natriumlinie D festgelegt sind.)

Für die Identifizierung einer Substanz bestehen nun folgende Möglichkeiten:

1. Nach der Bestimmung des Siedepunktes ermittelt man jene Temperatur, bei der ein bestimmtes Glas- oder Mineralpulver gleiches Brechungsvermögen mit der zu untersuchenden Substanz besitzt, und verzichtet auf die Berechnung des Brechungsindex bei 20°. Als Beispiel kann Methylalkohol angegeben werden: NaF mit n_D 1,3252 bei 29,5°. Allerdings wird bei dieser Identifizierungsmethode vorausgesetzt, daß

Tabelle I.

Substanz	Brechungsindex n_D	Temperatur ° C	Mittlerer Koeffizient
<i>Tetrachlorkohlenstoff</i>	1,4584	23,0	0,000583
	1,4339	65,0	0,000642
	1,3918	130,5	
<i>Benzol</i>	1,5000	21,5	0,000628
	1,4978	25,0	0,000630
	1,4937	31,5	0,000652
	1,4875	41,0	0,000700
	1,4840	46,0	0,000692
	1,4750	59,0	0,000750!
	1,4690	67,0	0,000731
	1,4584	81,5	0,000653
	1,4339	119,0	
<i>Benzylalkohol</i>	1,5301	39,0	0,000426
	1,5203	62,0	0,000416
	1,5101	86,5	0,000492!
	1,5000	107,0	0,000488
	1,4978	111,5	0,000455
	1,4937	120,5	0,000459
	1,4875	134,0	0,000466
α -Monobromnaphthalin	1,4840	141,5	
	1,6482	41,0	0,000461
	1,6346	70,5	0,000459
	1,6261	88,5	0,000457
	1,6229	95,5	0,000504
	1,6166	108,0	0,000506!
	1,6128	115,5	0,000496
	1,6056	130,0	0,000484
	1,6010	139,5	0,000486
	1,5898	162,5	

die Substanz bereits in der Weise untersucht wurde und die für die Erkennung wichtigen Werte bekannt sind (s. Tabelle I).

2. Berechnung des Brechungsindex bei 20° an Hand zweier Bestimmungen mit zwei verschiedenen, in der Reihe aufeinanderfolgenden Glas- oder Mineralpulvern. Wird der Brechungsindex einer organischen Flüssigkeit mit Hilfe zweier Glas- oder Mineralpulver bestimmt, so kann man aus den beiden Werten den annähernden Temperaturkoeffizienten errechnen. Dieser entspricht dem Durchschnittswert der Refraktionsverminderung je Grad, ist aber nicht in allen Fällen absolut genau, da das Brechungsvermögen mit steigender Temperatur nicht linear abnimmt. Seine Berechnung soll an Hand eines Beispielles Erläuterung finden: o-Xylol. Mit Glas n_D 1,5000 bei 27,5° und n_D 1,4937 bei 40,0°. Der Quotient aus der Brechungsdifferenz (0,0063) und der Temperatur-

differenz ($12,5^\circ$) ($0,0063 : 12,5 = 0,000504$), der Temperaturkoeffizient, wird mit der Anzahl der Grade über 20° ($7,5^\circ$) multipliziert ($0,000504 \cdot 7,5 = -0,00378$), der erhaltene Wert zum Index des Glases addiert und so der Brechungsindex für die Flüssigkeit bei 20° gefunden ($1,5000 + + 0,00378 = 1,5037$). Auch der Refraktometerwert wurde bei 20° mit 1,5037 ermittelt.

Diese Berechnung aus den Werten der Einbettungsmethode kann nur dann zu exakten Resultaten führen, wenn der verwendete Temperaturkoeffizient mit jenem bei 20° übereinstimmt. Überprüft man aber sein Verhalten bei steigender Temperatur, so zeigen die Werte ein allmähliches, jedoch nicht regelmäßiges Ansteigen, wie es beispielsweise an Substanzen (Tabelle I) beobachtet werden konnte (zur Aufstellung der vorhergehenden Tabelle I benutzten wir außer den Gläsern der *Koflerschen* Reihe noch eine Anzahl anderer, die uns von der Firma Schott und Gen., Jena, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei).

Werden bei der graphischen Darstellung dieser Ergebnisse die Brechungsindizes auf der Abszisse, die dazugehörigen Temperaturen auf der Ordinate aufgetragen, so ergibt sich eine wellig verlaufende Kurve. Da nun die Brechungsexponenten einer großen Zahl der untersuchten Flüssigkeiten im Bereich der Mineralpulver liegen, für diese Spanne aber nur vier Vergleichssubstanzen zur Verfügung stehen, kann aus den gefundenen Werten meist nur ein Temperaturkoeffizient, der bei hoher Temperatur Gültigkeit hat, errechnet werden. Aus diesen beiden zu hoch liegenden Fixpunkten ist ein Zurückrechnen auf den Brechungsindex für 20° mit Fehlern behaftet. Innerhalb der Glaspulverreihe betragen die Unterschiede der Brechungsexponenten nur 0,01. Die Gläser gestatten daher die Bestimmung schon bei niedriger Temperatur, so daß der ermittelte Temperaturkoeffizient eine Zurückrechnung auf den Brechungsindex bei 20° ohne wesentlichen Fehler erlaubt.

Zersetzliche Substanzen, wie beispielsweise Butandion-2,3, ändern beim öfteren Erhitzen ihren Brechungsindex; man findet dann entweder zu hohe oder zu tiefe Temperaturen. In diesem Fall muß man sich mit dem ersten Wert, der ziemlich rasch bestimmt werden soll, begnügen. Hier ist den Refraktometerwerten vor jenen, die bei der Einbettungsmethode erhalten wurden, der Vorzug zu geben. Hingegen eignen sich stark flüchtige Substanzen, z. B. Pentan, besser für die mikroskopische Bestimmungsweise, da hier die Verdunstung, die jede refraktometrische Messung erschwert, verhindert wird. Allerdings muß beim Einschmelzen solcher Flüssigkeiten der flache Teil der Mikroküvette mit Eis gekühlt werden.

Als Durchschnittswert der Refraktionsverminderung je Grad kann nach unseren Feststellungen 0,0005 angegeben werden. Bei der mikro-

Tabelle II.

Substanz	K _p 760	Vergleichspulver mit den dazugehörigen Temperaturen				n _D 20° Refrakto- meter- wert	n _D 20° berechnet aus den mikroskop. Werten
		n _D	° C	n _D	° C		
<i>Methylester der Ameisensäure</i>	32,3	1,3400	30,5	1,3252	56,0	1,3443	
<i>Diäthyläther</i>	34,6	1,3400	43,0	1,3252	64,0	1,3552	
<i>Pentan</i>	36,6	1,3400	46,5	1,3252	66,5	1,3540	
<i>Amylen</i> *	35,0—39,0	1,3400	91,0	1,3252	108,0	1,3870	
<i>Formaldehyd-dimethyl-acetal, Methylal</i>	45,5	1,3400	46,5	1,3252	71,0	1,3531	
<i>Schwefelkohlenstoff</i>	46,0	1,6229	26,5	1,6128	39,0	1,6278	1,6281
<i>Propanal, Propionaldehyd</i>	50,2	1,3400	79,0	1,3252	98,0	1,3733	
<i>1,2-Dichlor-äthen</i>	55,0	1,4339	43,5	1,3918	108,0	1,4481	
<i>Propanon, Aceton</i>	56,5	1,3400	57,0	1,3252	80,5	1,3594	
<i>Methylester der Essigsäure</i>	57,5	1,3400	63,0	1,3252	86,0	1,3618	
<i>Trichlormethan, Chloroform</i>	61,2	1,4339	38,5	1,3918	104,5	1,4448	
<i>Acetaldehyd-dimethyl-acetal, Dimethoxyäthan</i>	64,4	1,3400	63,0	1,3252	89,0	1,3602	
<i>Methanol, Methylalkohol</i>	64,7			1,3252	29,5 (0,5)	1,3290	
<i>Hexan</i>	68,9	1,3400	103,0 (1)	1,3252	123,0 (1)	1,3865	
<i>Äthylester der Essigsäure</i>	70,1	1,3400	82,5 (1)	1,3252	106,5 (1)	1,3729	
<i>Jod-äthan</i>	72,3	1,5000	39,0 (2)	1,4937	48,5 (1,5)	1,5125	1,5125
<i>Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff</i>	76,7	1,4584	23,0	1,4339	65,0	1,4602	1,4601
<i>Äthanol, Äthylalkohol</i>	78,3	1,3400	79,0	1,3252	106,0	1,3634	
<i>Butanon, Methyläthylketon</i>	78,6	1,3400	97,0 (1)	1,3252	119,0 (1)	1,3793	
<i>Methylester der Propionsäure</i>	79,9	1,3400	94,0	1,3252	115,5	1,3776	
<i>Benzol</i>	80,1	1,5000	21,5	1,4937	31,5	1,5009	1,5009
<i>Cyclohexan</i>	81,0	1,3918	82,0	1,3400	163,0	1,4264	
<i>Propanol-(2), Isopropylalkohol</i>	82,8	1,3400	99,0 (0,5)	1,3252	120,0 (0,5)	1,3778	
<i>Cyclohexen</i>	83,1	1,4339	51,0	1,3918	123,5	1,4514	

* *Amylen*: Ein Gemisch von Isopropyläthylen, Trimethyläthylen, Methyläthyläthylen, Penten und Isopentan, dessen Siedepunkt bei 35,0 bis 39,0° liegt.

<i>1,2-Dichlor-äthan</i>	83,5	1,4339	39,5 (1,5)	1,3918	114,5 (1,5)	1,4443
<i>Thiophen</i>	84,0	1,5203	34,0	1,5101	50,0	1,5290
<i>Butandion-2,3</i> , Diacetyl	87,5—88,0	1,3918	32,0	1,3400	126,0	1,3972
<i>Dipropyläther</i>	91,0—91,2	1,3400	97,5	1,3252	119,5	1,3810
<i>Propanol-(1)</i> , n-Propylalkohol	96,3	1,3400	124,5 (1)	1,3252	146,5 (1,5)	1,3858
<i>Propen-(1)-ol-(3)</i> , Allylalkohol	96,6	1,3918	61,0 (2,5)	1,3400	157,5 (1,5)	1,4100
<i>Heptan</i>	98,0	1,3400	111,5	1,3252	134,0	1,3880
<i>Äthylester der Propionsäure</i>	99,0	1,3400	106,0	1,3252	128,5	1,3848
<i>n-Propyl-ester der Essigsäure</i>	101,6	1,3400	107,5	1,3252	130,5	1,3848
<i>Buten-(2)-al-(1)</i> , Crotonaldehyd	104,0—105,0	1,4339	27,0	1,3918	103,0	1,4376
<i>2,2-Dimethyl-butanon-(3)</i> , Pinakolin	106,0	1,3918	44,0	1,3400	146,0	1,4029
<i>2-Methyl-propanol</i> , Isobutylalkohol	106,0—108,0	1,3918	29,0	1,3400	136,5	1,3957
<i>Methylbenzol</i> , Toluol	110,8	1,4937	25,5	1,4840	42,5	1,4966
<i>1,1,2,2-Tetra-brom-äthan</i>	Kp ₁₃ : 114,0	1,6229	45,0	1,6128	64,5	1,6353
<i>Butanol-(1)</i>	116,0	1,3918	40,5 (1,5)	1,3400	149,5 (1,0)	1,4000
<i>Isobutylacetat</i>	116,3	1,3400	123,0	1,3252	146,5	1,3908
<i>Äthylester der n-Buttersäure</i>	119,9	1,3918	25,5	1,3400	128,5	1,3943
<i>1,1-Dichlor-propanon-(2)</i> , Dichloracetone	120,0	1,4339	49,5	1,3918	130,0	1,4483
<i>Isomylester der Ameisensäure</i>	123,3	1,3918	31,0	1,3400	137,5	1,3963
<i>n-Butylacetat</i>	124,4	1,3918	26,5	1,3400	131,5	1,3949
<i>Äthylbrommalonsäurediäthylglyster</i>	Kp ₁₀ : 125,0	1,4339	66,0	1,3918	165,5	1,4529
<i>Octan</i>	125,8	1,3918	33,0	1,3400	135,0	1,3981
<i>Di-n-butyläther</i>	131,0	1,3918	35,0 (1)	1,3400	141,5 (1)	1,3990
<i>Chlorbenzol</i>	131,5—132,8	1,5203	28,5 (3,5)	1,5101	46,5 (3,5)	1,5246
<i>2-Chlor-äthanol-(1)</i> , Äthylenchlorhydrin	132,0	1,4339	40,5 (1,5)	1,3918	138,0 (1,5)	1,4423
<i>Äthylbenzol</i>	135,5	1,4840	29,5	1,4750	46,0	1,4889
<i>1,4-Dimethyl-benzol</i> , p-Xylol	138,0	1,4937	24,5	1,4840	42,5	1,4962
<i>Isomylacetat</i>	139,0	1,3918	33,5	1,3400	138,5	1,3983
<i>1,3-Dimethyl-benzol</i> , m-Xylol	139,0	1,4937	28,0	1,4840	46,0	1,4979
<i>Butanol-(3)-on-(2)</i> , Acetyl-methylcarbinol	140,0—144,0	1,3918	75,0	1,3400	186,0	1,4168
<i>1,2-Dimethyl-benzol</i> , o-Xylol	142,0—143,0	1,5000	27,5	1,4937	40,0	1,5037
<i>Isopropylester der Buttersäure</i>	143,0—144,0	1,3918	52,0	1,3400	159,5	1,4046

Tabelle II (Fortsetzung).

Substanz	K _{D760}	Vergleichspulver mit den dazugehörigen Temperaturen				n _D 20° Refrakto- meter- wert	n _D 20° berechnet aus den mikroskop. Werten
		n _D	° C	n _D	° C		
1,1,2,2-Tetrachloräthan	147,0	1,4840	40,0	1,4750	56,5	1,4942	1,4949
Tri brommethan, Bromoform	150,2	1,5898	30,5 (2)	1,5794	48,0 (3)	1,5959	1,5960
Dijod-methan, Methylenjodid	151,0—153,0	1,7400	30,0 (4)	1,7174	56,0 (3,5)	1,7486	1,7486
d(α)-Pinen	155,0—158,0	1,4584	39,0	1,4339	90,0	1,4677	1,4675
Brombenzol	155,6	1,5502	38,0 (3)	1,5400	57,0 (3)	1,5602	1,5598
Butylester der n-Buttersäure	164,8	1,3918	48,5	1,3400	158,0	1,4049	
Diacetat des Acetaldehydhydrats	168,8	1,3918	38,5 (1)	1,3400	153,0 (1)	1,4001	
Methyl-benzyläther	170,5	1,5000	33,0	1,4937	45,0	1,5069	1,5068
Diisamyläther	170,0—175,0	1,3918	56,5 (1,5)	1,3400	166,5 (1,5)	1,4082	
1,3-Dichlor-benzol	171,6	1,5400	33,0 (3,5)	1,5301	51,5 (3)	1,5464	
Äthoxybenzol, Phenetol	172,0	1,5000	34,5 (3)	1,4937	46,0 (3,5)	1,5074	1,5469
1,2,3-Trimethyl-benzol, Hemellitrol	175,0—175,5	1,4937	29,5	1,4840	49,5	1,4983	1,5079
Heptanol-(1)	175,8	1,3918	96,5	1,3400	198,0	1,4223	1,4983
1,2-Dichlor-benzol	179,0	1,5400	43,5 (3)	1,5301	62,5 (2,5)	1,5517	1,5522
Inden	181,0	1,5700	33,0	1,5609	50,0	1,5769	1,5769
Malonsäure-dimethyl-ester	181,5	1,3918	73,5	1,3400	185,0	1,4137	
Monacetat des Äthylenglykols	182,0	1,3918	96,5	1,3400	214,5	1,4213	
Dichloracet-aldehyd-diäthyl-acetal, Dichloracetal	183,0—184,0	1,4339	32,0	1,3918	122,5	1,4389	
Aminobenzol, Anilin	183,7	1,5794	30,5 (5,5)	1,5700	48,0 (5,5)	1,5850	1,5850
Oralsäure-diäthylester	186,0	1,3918	62,0 (1,5)	1,3400	167,0 (2)	1,4107	
Jodbenzol	188,4	1,6128	32,5 (5,5)	1,6010	54,0 (5,5)	1,6196	1,6196
Äthyl-benzyl-äther	190,4	1,4840	43,5 (2,5)	1,4750	62,0 (3)	1,4954	1,4954
Dimethylmalonsäurediäthylester	196,2—196,7	1,3918	69,0	1,3400	183,0	1,4131	
Methylamin	193,5	1,5609	42,0 (4,5)	1,5502	62,0 (4,5)	1,5716	1,5726
Essigsäure-phenylester	196,7	1,4937	29,0	1,4840	50,0	1,4978	1,4978
Salicylaldehyd	197,0	1,5700	26,0	1,5609	45,0	1,5725	1,5728

3-Amino-1-methylbenzol, m-Toluidin	197,0	1,5609	31,0 (3,5)	1,5502	52,0 (5)	1,5662	1,5664
Malonsäure-diäthylester	198,4	1,3918	73,0 (2)	1,3400	181,5 (1,5)	1,4142	
Benzoesäure-methylester	198,6	1,5101	34,5 (4)	1,5000	54,5 (4)	1,5170	1,5174
2-Amino-1-methyl-benzol, o-Toluidin	199,7	1,5609	41,5 (2,5)	1,5502	62,0 (4,5)	1,5718	1,5721
1'-Oxy-1-methyl-benzol, Benzylalkohol	204,7	1,5301	39,0 (3)	1,5203	62,0 (3)	1,5383	1,5381
Äthylester der n-Caprylsäure	205,8	1,3918	83,0	1,3400	197,5	1,4184	
Äthylanilin	206,0	1,5502	28,0 (4)	1,5400	48,0 (4)	1,5542	1,5542
Ameisensäure-benzylester	206,0	1,5101	34,0	1,5000	54,5	1,5174	1,5169
2-Chlor-anilin	208,8	1,5794	37,5 (6)	1,5700	56,0 (6)	1,5881	1,5882
1,2,4-Trichlor-benzol	213,0	1,5609	43,0 (2,5)	1,5502	64,5 (2,5)	1,5719	1,5723
1,1,1-Trichlor-1-methyl-benzol, Benzotrichlorid ..	213,0—214,0	1,5502	36,0 (2,5)	1,5400	57,0 (2,5)	1,5578	1,5579
Diäthylanilin	215,5	1,5301	42,5 (4)	1,5203	63,0 (4)	1,5420	1,5408
Essigsäure-benzylester	216,0	1,5000	26,0 (1,5)	1,4937	39,0 (2)	1,5028	1,5029
Diäthylester der Bernsteinensäure	217,7	1,3918	88,5	1,3400	202,5	1,4203	
Phenyläthylalkohol	219,0	1,5203	46,5 (4)	1,5101	71,0 (2,5)	1,5314	1,5313
Phenyllessigsäure-methylester	220,0	1,5000	35,0	1,4937	48,5	1,5070	1,5069
Acetat des 1-Linalools	220,0	1,4339	76,0	1,3918	167,0	1,4589	
unter Zersetzung							
1,2-Nitrotoluol	220,4	1,5400	38,5 (5,5)	1,5301	57,5 (5,5)	1,5491	1,5496
Salicylsäure-methylester	222,2	1,5301	34,0	1,5203	54,5	1,5868	1,5370
2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-ol-(8), Citral	228,0—229,0	1,4840	31,5	1,4750	50,0	1,4893	1,4895
2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-ol-(8), Geraniol	230,0	1,4690	31,0	1,4584	54,5	1,4740	1,4739
1,3-Nitrotoluol	230,0—231,0	1,5400	35,0 (6,5)	1,5301	54,5 (5,5)	1,5466	1,5476
Salicylsäure-äthylester	235,5—234,0	1,5203	26,0	1,5101	48,5	1,5227	1,5230
3-Chloranilin	236,5	1,5794	49,0 (5,5)	1,5700	68,5 (5,5)	1,5932	1,5933
2,3-Benzo-pyridin, Chinolin	238,0	1,6010	43,0 (8,5)	1,5898	67,5 (8,5)	1,6113	1,6115
Phenyllessigsäure-propylester	238,0	1,4937	22,0	1,4847	43,5	1,4946	1,4946
3,4-Benzo-pyridin, Isochinolin	243,3	1,6128	30,5 (8,5)	1,6010	56,0 (8)	1,6176	1,6176
1-Brom-naphthalin	281,1	1,6482	41,0	1,6346	70,5	1,6580	1,6578
Propantriol-(1,2,3), Glycerin	290,0	1,4584	36,0 (1)	1,4339	138,0 (3)	1,4635	
Dibenzyläther	295,0—298,0	1,5609	24,5	1,5502	47,0	1,5628	1,5629
Phhalsäurediäthylester	298,0—299,0	1,4937	42,0 (4)	1,4840	66,0 (4)	1,5028	1,5025
Phenyllessigsäurebenzylester	317,0—319,0	1,5502	34,0	1,5400	58,0	1,5562	1,5561

skopischen Ablesung sind Unterschiede von 0,0002 im Brechungsvermögen noch deutlich wahrnehmbar, so daß diese Messungen mit einem verhältnismäßig kleinen Ablesefehler (höchstens 0,5°) vorgenommen werden können. Beträgt der Wert des Temperaturkoeffizienten 0,0005 oder mehr (z. B. Tetrachlorkohlenstoff mit einem solchen von 0,0006), so erfolgt die Umkehr der *Beckeschen* Linie in kurzen Temperaturintervallen; die ermittelten Werte zeichnen sich durch große Genauigkeit aus. Bei dickflüssigen, höher siedenden Medien liegt der Temperaturkoeffizient meist tiefer als 0,0004 (beispielsweise Glycerin mit einer durchschnittlichen Brechungsindexverminderung von 0,0003 je Grad), so daß eine Veränderung im Verhalten der *Beckeschen* Linie erst innerhalb eines etwas größeren Temperaturintervalles zu beobachten ist.

Fette Öle eignen sich nicht zur Identifizierung mittels der Einbettungsmethode. Die Ungenauigkeit der Ablesung scheint nicht nur durch ihren kleinen Temperaturkoeffizienten allein, sondern auch durch die Beschaffenheit der zur Bestimmung herangezogenen Glaspulver bedingt zu sein. Es handelt sich hier um die Vergleichspulver 1,4750 und 1,4690, in deren Bereich fast alle Brechungsindizes der fetten Öle liegen. Nach dem Verschwinden der *Beckeschen* Linie ist ein deutlicher Lichtschein auf beiden Seiten der Glassplitter sichtbar und es vergeht bis zum Wiederauftauchen der Lichtlinie auf der Innenseite des Glases eine Temperaturspanne, die sich beim Zurückrechnen des Brechungsvermögens auf 20° schon in der dritten Dezimale auswirkt.

Die Ergebnisse der untersuchten 120 Flüssigkeiten zeigt Tabelle II (S. 180—183), in der die Siedepunkte, die Vergleichspulver mit den dazugehörigen Temperaturen, die Refraktometerwerte bei 20° und die aus der mikroskopischen Bestimmung berechneten Werte angegeben sind. Die Flüssigkeiten sind nach steigenden Temperaturen geordnet. Die eingeklammerten Werte hinter den Temperaturen stellen die Differenzen zwischen Rotlicht und Natriumlicht dar; siehe dazu S. 185.

Wenn die Siedepunkte und Brechungsindizes mehrerer Flüssigkeiten ähnliche Werte aufweisen, so kann man versuchen, die Dispersion, das ist die Differenz der Brechungsindizes für verschiedene Wellenlängen, mit zur Identifizierung auszuwerten. Man führt in diesem Falle zusätzliche Brechungsindexbestimmungen mit verschiedenen Lichtfiltern durch und erhält bei Benutzung *ein- und desselben Glaspulvers* und verschiedener Lichtfilter für das Verschwinden der *Beckeschen* Linie voneinander abweichende Temperaturen. Aus den Differenzen dieser Werte kann auf die Natur der Substanz geschlossen werden. Bei unseren Versuchen verwendeten wir zunächst Rotfilter (RG 1) und Blaufilter (BG 5), wobei sich jedoch herausstellte, daß die Blaufilter infolge ihrer Durchlässigkeit für mehrere Wellenbereiche keine einwandfreien Resultate zu liefern imstande waren. Wir beschränkten uns daher auf die Feststellung jener

Temperaturdifferenzen, die sich bei Verwendung einer Natriumdampflampe einerseits und durch Vorschalten eines Rotfilters (RG 1 von Schott und Gen.) anderseits ergaben. Ein Teil der in der Tabelle enthaltenen Flüssigkeiten wurde auch in dieser Weise untersucht, wobei die Rotlichtwerte immer niedriger sind als die Natriumlichtwerte. Die betreffenden Differenzen stehen in der Tabelle in Klammern hinter den Temperaturgraden, die sich auf die Glaspulver beziehen. Folgendes Beispiel verdeutlicht den Vorteil des Rotwertes:

Methylanilin	n_D	= 1,5609	bei Na-Licht	42°	, bei Rotlicht	37°
o-Toluidin	n_D	= 1,5609	„	„	41,5°	„ „ 39°

Wir sehen daraus, daß der n_D der Flüssigkeiten für Na-Licht sehr nahe liegt, da die Temperaturen sich nur um 0,5° unterscheiden (42° und 41,5°). Beim Rotlicht ist jedoch die Temperaturdifferenz 2°, wodurch die Möglichkeit besteht, die beiden Flüssigkeiten eher auseinanderzuhalten. Der Kp. zeigt hier allerdings noch eine Differenz von 6°.

Zusammenfassung.

Zur Kennzeichnung von Flüssigkeiten verwendet man Siedepunkt und Brechungsindex. Während für die Ermittlung des ersteren bereits Mikromethoden existieren, verbraucht man für letzteren noch verhältnismäßig große Mengen. Nur wenige Kubikmillimeter benötigt man jedoch, wenn man die zu prüfende Flüssigkeit mit einem Glaspulver von bekanntem Brechungsindex in einer sog. Mikroküvette einschmelzt und auf dem Mikroschmelzpunktapparat erhitzt, bis Glas und Flüssigkeit gleich brechen (Verschwinden der Beckeschen Linie, Beleuchtung mit Natriumdampflampe). Die hierbei gefundene Temperatur dient zur Identifizierung, wobei zwei Möglichkeiten der Auswertung bestehen:

1. Nennung der Temperatur und Glassorte mit zugehörigem Brechungsindex, wodurch die Flüssigkeit genügend charakterisiert erscheint, was jedoch eine nach diesem Verfahren vorher erfolgte Untersuchung voraussetzt.

2. Berechnung des Brechungsindex bei 20° (aus zwei Versuchen), welche den Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten für 20° (Refraktometerwerten) ermöglicht. Die verwendete Glaspulverskala umfaßt 26 Pulver (von $n_D = 1,3252$ bis 1,6718); hievon sind die ersten vier Pulver Fluoride, der Rest Gläser. Die Herstellung einer isotropen Schmelze von Natrium- bzw. Lithiumfluorid wird bekanntgegeben.

Nach diesem Verfahren wurden 120 organische Flüssigkeiten untersucht (Tabelle im Original). Die Umrechnung auf 20° ist bei Verwendung der Fluoride mit Fehlern behaftet und gibt nur bei den Gläsern befriedigende Resultate. Um die Sicherheit der Identifizierung zu erhöhen,

wurde die Dispersion der Flüssigkeiten mit herangezogen und die zwischen rotem und gelbem Licht erhaltene Temperaturdifferenz ausgewertet.

Schrifttum.

- ¹ R. Fischer, Mikrochem. 28, 173 (1940).
- ² G. Link und E. Köhler, Chem. d. Erde 4, 458 (1930).
- ³ L. Kofler und H. Rueß, Chem. d. Erde 11, 590 (1938). — L. Kofler, Beiheft 46 zu den Z. d. Vereins deutscher Chemiker. Berlin 1942.
- ⁴ Kyropoulos, Z. anorg. Chem. 154, 308 (1926).
- ⁵ Lorenz und Herz, Z. anorg. Chem. 147, 137 (1925).
- ⁶ Van Loo, Z. anorg. Chem. 146, 275 (1925).
- ⁷ R. Fischer, Chemie 55, 244 (1942).

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.
Direktor: Prof. Dr. R. Fischer.

Zur Brechungsindexbestimmung von Mineralien.

Von

R. Fischer und G. Kocher.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. August 1944.)

Die Brechungsindexbestimmung von Mineralsplintern erfolgt meist mit Hilfe der Einbettungsmethode. Es werden Reihen von Einbettungsflüssigkeiten (Immersionsflüssigkeiten oder Indikatoren) verwendet, deren Brechungsindizes sich je nach der Natur der Flüssigkeit über einen bestimmten Brechungsindexbereich erstrecken. Von älteren Autoren seien *Schröder van der Kolk*,¹ *Bolland*² und *Behrens-Kley*³ genannt. Nach oben erweiterte *Mervin*⁴ durch Auffindung besonders hochbrechender Substanzen (Schwefel, Schwefelverbindungen in Methylenjodid) den Messungsbereich bis zu 2,05. *Emmons*⁵ verwendete eine Serie von dreißig Immersionsflüssigkeiten, deren Brechungsindizes um etwa 0,01 differieren und die untereinander mischbar sind. Er erwärmt die Flüssigkeiten bis etwa 50°, arbeitet mit verschiedener Wellenlänge und berücksichtigt auch die Dispersion. *Spangenberg*⁶ schlägt vier, *Mayrhofer*⁷ sechs Flüssig-

¹ J. L. C. Schröder van der Kolk, Z. analyt. Chem. 37, 525 (1898).

² A. Bolland, Mh. Chem. 29, 965 (1908); 31, 387 (1910).

³ H. Behrens-P. D. C. Kley, Organische mikrochemische Analyse, 2. Aufl. Leipzig 1922. S. 195.

⁴ H. E. Mervin, Media of high refraction for refractive index determination with the microscope; also a set of permanent standard media of lower refraction. J. Washington Acad. Sci., Bd. IV, April 1914.

⁵ R. C. Emmons, Ein Satz von 30 Immersionsflüssigkeiten. Amer. Mineralogist 14, 482 (1929); Chem. Zbl. 1930, I, 1179.

⁶ K. Spangenberg, Die Einbettungsmethode. Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. 7, 3 (1922); Chem. Zbl. 4, 905 (1923).

⁷ A. Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte, II. Teil. Die Arzneimittel organischer Natur. Berlin-Wien 1928. S. 33 und 40. Über Immersionsflüssigkeiten: Zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren. Mikrochem. 9, 52 (1931).

keitspaare vor. Letzterer umspannt dabei ein Gebiet von 1,333 bis 1,740 (siehe auch *L. und A. Kofler*⁸).

Der eine von uns (*Fischer*⁹) hat bereits in einer kurzen Mitteilung darauf hingewiesen, daß die Brechungsindexbestimmung von Mineralsplittern (einachsigen Kristallen) durchführbar ist, indem man diese zusammen mit einer Flüssigkeit in eine Mikroküvette einschließt und auf dem Mikroschmelzpunktapparat erhitzt. Besitzt die Flüssigkeit ursprünglich einen höheren Brechungsindex als der eingebettete Kristall, so gelangt man hierbei zu einer Temperatur, bei der Flüssigkeit und Mineral gleich brechen, was sich am Verhalten der *Beckeschen Linie* leicht feststellen läßt. Aus der gefundenen Temperatur ist an Hand einer Kurve, die vorher durch Eichung der Flüssigkeit mit einer Anzahl von Glas- oder Mineralpulvern erhalten wurde, der Brechungsindex abzulesen. Für das ganze in der Praxis in Betracht kommende Gebiet von 1,3918 bis 1,8052 werden nur vier Flüssigkeiten benötigt, und zwar:

1. o-Xylol (n_D 1,3918 bis 1,5000).
2. Schwefelkohlenstoff (n_D 1,5000 bis 1,6229).
3. Methylenjodid (n_D 1,6229 bis 1,7400).
4. Methylenjodid + Schwefel (n_D 1,7400 bis 1,8052).

Die Eichung wird in der Mikroküvette mit einer möglichst großen Anzahl von Glas- oder Mineralpulvern durchgeführt. Diese Mikroküvette besteht aus einem dünnwandigen, 6 cm langen Röhrchen von 2 bis 2,3 mm Durchmesser, das auf einer Länge von 3 cm flachgedrückt wird und in diesem Teil 3 mm breit und 1 mm dick ist. Die Immersionsflüssigkeit wird nun mitsamt einer Spur des Glas- oder Mineralpulvers eingefüllt und die Küvette zur weiteren Beobachtung auf den Heitzisch des Mikroschmelzpunktapparats gebracht. Zur besseren Konstanthaltung der Temperatur wird die Mikroküvette zwischen zwei Metallplättchen eingelegt und mit einem Deckglas sowie mit einer Brücke bedeckt. Um das Füllen bzw. Zuschmelzen zu erleichtern, zieht man die Kapillare nach Einbringen des Glaspulvers am Ende des flachgedrückten Teiles so dünn aus, daß sie für Flüssigkeiten gerade noch durchgängig ist. Man taucht das Ende des Röhrchens kurz in die Einbettungsflüssigkeit, wobei in der Kapillare meist 2 bis 3 mm aufsteigen, und zentrifugiert so lange, bis die Flüssigkeit gänzlich in den flachgedrückten Teil übergegangen ist und das Glaspulver bedeckt. Danach bricht man den ausgezogenen Teil ab und schmelzt rasch zu (siehe die vorhergehende Mitteilung).

Als Lichtquelle verwendet man eine Natriumdampflampe (wir benutzen die Osram-Natriumdampflampe Na 300 U), da der Brechungsindex

⁸ *L. und A. Kofler*, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien 1936.

⁹ *R. Fischer*, Mikrochem. 28, 173 (1940).

o-Xylol (s. Abb. 1).

n_D	Temperatur in °C
1,3918	217,0
1,4339	150,5
1,4584	103,5
1,4690	84,0
1,4750	74,0
1,4840	57,5
1,4937	40,0
1,5000	27,5

Methylenjodid (s. Abb. 3).

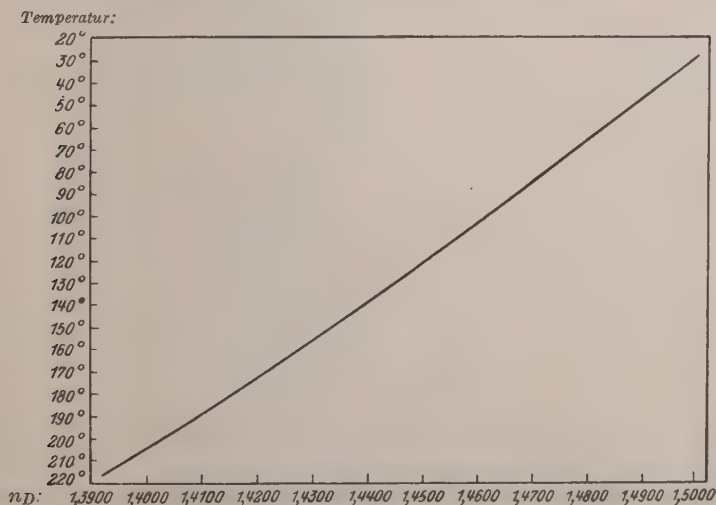
n_D	Temperatur in °C
1,6229	189,5
1,6346	173,5
1,6482	153,0
1,6593	139,5
1,6718	121,5
1,6889	96,5
1,7174	57,5
1,7400	31,0

Schwefelkohlenstoff (s. Abb. 2).

n_D	Temperatur in °C
1,5000	158,5
1,5101	150,5
1,5203	140,5
1,5301	129,5
1,5400	120,5
1,5502	109,5
1,5609	98,5
1,5700	89,0
1,5794	78,0
1,5898	66,0
1,6010	52,5
1,6128	39,0
1,6222	26,9

der Gläser für die Natriumlinie D festgelegt wurde, und arbeitet außerdem im parallelstrahligen Licht (ohne *Abbeschen* Beleuchtungskörper; nur mit Irisblende zur Abschirmung der Randstrahlen).

Nun wird auf dem Mikroschmelzpunktapparat bis zum völligen Verschwinden der *Beckeschen* Linie erhitzt und dieser Versuch mit allen für die Flüssigkeit zur Verfügung stehenden Glaspulvern vorgenommen.

Abb. 1. *o*-Xylol.

Temperatur:

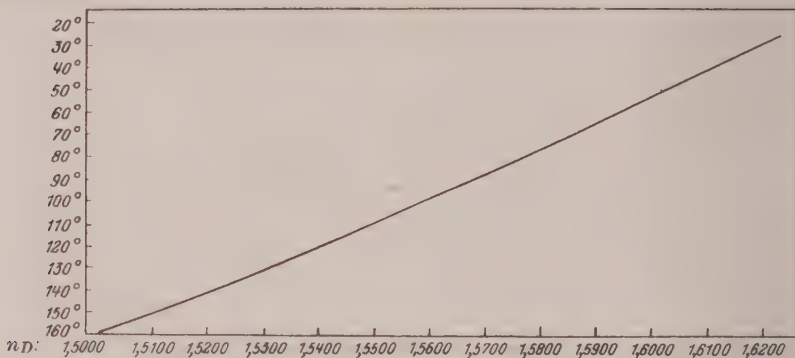


Abb. 2. Schwefelkohlenstoff.

Temperatur:

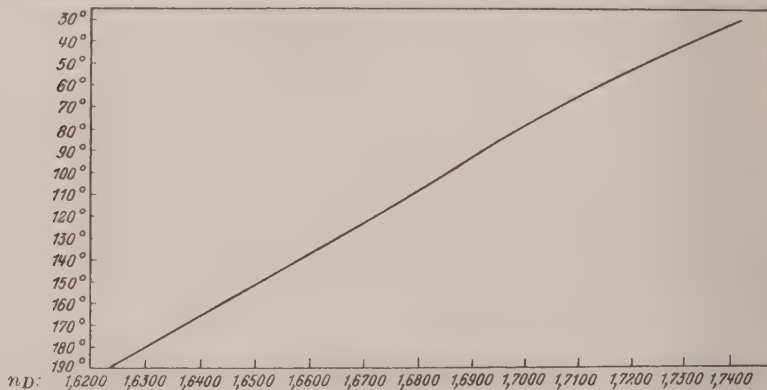


Abb. 3. Methylenjodid.

Schließlich trägt man die gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein (auf der Ordinate die Temperaturen, auf der Abszisse die Brechungsindizes) und erhält eine Kurve, aus der man mit Hilfe der gefundenen Temperatur den Brechungsindex ablesen kann. Dieses Verfahren wurde bei allen vier obengenannten Substanzen wiederholt. Die erhaltenen Werte und die Kurven sind in den Tabellen und Abbildungen angegeben.

Methylenjodid + Schwefel.

1,490 g sublimierter Schwefel werden in 10 g Methylenjodid bei gelinder Wärme eine Stunde lang erhitzt. Die klare Lösung wird in dunkle, gut schließende Flaschen abgefüllt.

Beim Aufbewahren dieser Lösung zeigt sich nach einigen Tagen eine Veränderung im Brechungsvermögen, weshalb genaue

Messungen nur mit frisch bereitetem Reagens durchgeführt werden können. Da in diesem Falle bei der Eichung nur eine kleine Anzahl von Glassplittern zur Verfügung standen, wurde auf die Aufstellung der Eichkurve verzichtet.

n_D	Temperatur in °C
1,7274	124,5
1,7400	95,0
1,7552	57,0
1,8052	32,5

Der zu untersuchende Mineralsplitter wird nun vorerst auf dem Objektträger geprüft, in welche der vier Immersionsflüssigkeiten er eingebettet werden soll. Meist gewinnt man durch sein Aussehen, z. B. durch seinen Glanz, einen gewissen Anhaltspunkt für die Höhe seines Brechungsindex. Zu diesem Zwecke wird der Kristall auf dem Objektträger mit einem Tröpfchen Schwefelkohlenstoff umgeben. Bricht er niedriger, ist Schwefelkohlenstoff oder gar o-Xylol zu verwenden, bricht er höher, kommt meist Methylenjodid in Frage. Das Gemisch Methylenjodid und Schwefel wird nur selten verwendet werden müssen. Nach dieser Vorprobe wird die Mikroküvette in der schon angegebenen Weise gefüllt und die genaue Bestimmung des Brechungsindex durchgeführt. Daraufhin liest man an Hand jener Temperatur, bei der Immersionsflüssigkeit und Mineralsplitter das gleiche Brechungsvermögen besitzen, an der Eichkurve den Brechungsindex ab. Andererseits besteht die Möglichkeit, den mittleren Temperaturkoeffizienten, der aus den zur Aufstellung der Kurve verwendeten Fixpunkten berechnet wird, zur Brechungsindexbestimmung heranzuziehen. Zeigt z. B. der in Schwefelkohlenstoff eingebettete Kristall bei 124,0° gleiches Brechungsvermögen mit der Immersionsflüssigkeit, so läßt sich aus den beiden Werten n_D 1,5301 bei 129,0° und n_D 1,5400 bei 120,0° der Temperaturkoeffizient (0,0011) ermitteln. Die Berechnung des Brechungsindex bei 124,0° erfolgt, indem man 0,0011 mit 4 multipliziert und die erhaltene Zahl von 1,5400 subtrahiert. Man erhält 1,5356 als den gesuchten Wert des Index. Der auf der Eichkurve ablesbare Wert beträgt $\approx 1,5360$.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das die Bestimmung des Brechungsindex von Kristallen (Mineralsplittern) mit Hilfe der Einbettungsmethode gestattet. Man benötigt hierzu vier Immersionsflüssigkeiten (o-Xylol, Schwefelkohlenstoff, Methylenjodid und Methylenjodid + Schwefel), führt die Reaktion in der Mikroküvette (einer flachgedrückten Kapillare) aus und stellt durch Erhitzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat jene Temperatur fest, bei der Flüssigkeit und Mineralsplitter den gleichen Brechungsindex besitzen. An Hand der vorher festgelegten Eichkurven (sie enthalten die Brechungsindizes der Immersionsflüssigkeiten bei steigender Temperatur) kann das Brechungsvermögen des Mineralsplitters abgelesen werden.

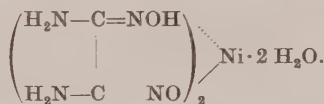
Aus dem Studieninstitut Bata A. G., Zlín (Protektorat Böhmen und Mähren).

Mikrogravimetrische Ni-Bestimmung mit Oxalendiamidoxim.

Von
M. Kuraš.

(Eingelangt am 24. April 1944.)

Die Methode beruht auf der Reaktion des Oxalendiamidoxims $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{C}(\text{:NOH})\text{NH}_2$ mit Ni-Ionen, bei der ein orangegelber mikrokristalliner Niederschlag des inneren Komplexsalzes von der Zusammensetzung



entsteht. In schwach ammoniakalischer Lösung ist die Ausscheidung des Nickels quantitativ und eignet sich zur Makro- sowie auch zur Mikrobestimmung von Nickel. Die Reaktion wurde zuerst von *J. Trtílek*¹ beobachtet, wurde aber damals analytisch nicht ausgenutzt.

Das Oxalendiamidoxim kann auf mehrere Weisen dargestellt werden.² Als bequemste hat sich die Vorschrift *E. Fischers*³ — die Einwirkung von Cyangas auf Hydroxylamin — erwiesen. Die Verbindung bildet farblose Kristallprismen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser sowie auch in Alkohol schwer löslich sind.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion auf Ni-Ionen nähert sich fast derjenigen von *Tschugaeff* mit Dimethylglyoxim, da aber die gelbe Färbung der Lösung bzw. des Niederschlages bei großer Verdünnung nicht so auffallend ist wie die Rosafärbung des Nickeldimethylglyoxims. empfiehlt sie sich kaum zu qualitativen Zwecken. Dagegen leistet sie für die quantitative Ni-Bestimmung derart gute Dienste, daß man sie der *Tschugaeffs*chen Reaktion mit voller Berechtigung vorziehen kann.

¹ *J. V. Dubský, J. Trtílek und M. Kuraš, Coll. trav. chim. tch. 7, 1 (1935).*

² *Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1931, 1936, 2306, 2946 (1889); 24, 810 (1891).*

³ *E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1931 (1889).*

Arbeitsweise: Die neutrale oder schwach saure Lösung des Nickel-salzes (Chlorid, Sulfat, Nitrat), die ungefähr 2 bis 4 mg Nickel in 10 bis 20 ml Wasser enthält, wird mit einem kleinen Überschuß (etwa 0,03 g) der wäßrigen Reagenslösung (in heißem Wasser gelöst und abgekühlt) versetzt und zur Abstumpfung der freigesetzten Säure, in der der Niederschlag löslich ist, schwach ammoniakalisch gemacht. Man filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit wenig Wasser und trocknet $\frac{1}{2}$ Stunde bei 110° . Dann wägt man die wasserfreie Substanz mit der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4)$: Umrechnungsfaktor F für Ni = 0,2005; $\log F = 0,30216-1$.

Beleganalysen.

Nr.	Analysierte Substanz in mg	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4)$ in mg	Ni gefunden in %	Ni berechnet in %
1	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$: 13,562	13,704	20,26	20,90 ⁴
2	19,644	19,993	20,41	
3	7,186	7,212	20,12	
4	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 20,068	24,948	24,93	24,69
5	15,540	19,030	24,56	
6	9,644	11,920	24,78	

Im Vergleich mit der am häufigsten benutzten Methode von *Tschugaeff* mit Dimethylglyoxim besitzt die oben beschriebene Methode mehrere Vorteile. Das Reagens ist billiger und auch im Laboratorium leicht darstellbar. Vom Dimethylglyoxim verwendet man die ziemlich teure 1%ige alkoholische Lösung, was besonders dort, wo es sich um Serienanalysen handelt, einen erheblichen Verbrauch an Alkohol bedeutet. Das neue Reagens ist dagegen wasserlöslich. Auch bei größerem Überschuß wurde nie ein Ausscheiden des Reagens mit dem Niederschlag beobachtet. Es ist wohl bekannt, daß das Nickeldimethylglyoxim an den Wänden des Becherglases haftet und kriecht, so daß das quantitative Auswaschen des Gefäßes sehr zeitraubend ist. Im Gegenteil dazu läßt sich der Niederschlag des Nickeloxalendiamidoxims, der die angeführten nachteiligen Eigenschaften nicht besitzt, leicht mit wenig Wasser abspülen. Nie wurde auch die Verstopfung des Filtertiegelbodens beobachtet. Wie ich mich überzeugen konnte, gab diese Methode auch in den Händen der nicht eingearbeiteten Analytiker sogleich beim ersten Male vollkommen befriedigende Ergebnisse, so daß ich mich berechtigt fühle, darin den Beweis der Einfachheit und Verlässlichkeit des Verfahrens zu erblicken. Außerdem gibt die Raschheit der Ausführung alle Voraussetzungen

⁴ Da kein Präparat „pro analysi“ vorhanden war, wurde im „Nickelsulfat rein“ (Schering) die Ni-Menge mit Dimethylglyoxim bestimmt (Mittelwert von drei Analysen).

dafür, die Methode *Tschugaeffs* auch in der technischen Praxis zu ersetzen.⁵

Für die Brauchbarkeit dieser Methode bei Anwesenheit anderer Metalle gelten die gleichen Bedingungen wie bei der Methode mit Dimethylglyoxim.

Für das Oxalendiamidoxim als analytisches Reagens für Nickel, das nach den Erfahrungen auch anderer Analytiker das Dimethylglyoxim ersetzen könnte, schlage ich den verkürzten Namen „*Niccolox*“ vor.

Zusammenfassung.

Das Oxalendiamidoxim hat sich als billiges und gut geeignetes, wasserlösliches Reagens für quantitative Nickelbestimmungen erwiesen. Es wird dafür der Name „*Niccolox*“ vorgeschlagen.

⁵ Die Arbeiten über die makro- und mikroanalytische Verwertung dieser Methode in der technischen Praxis, besonders für Metallanalysen, sind im Gange.

Aus der Abteilung für Wasseruntersuchungen (Leiter: Hofrat Prof. Doktor *A. Schugowitsch*) an der Staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebens- und Arzneimittel (Präsident: Min.-Rat Prof. Dr. *Fr. Wobisch*) in Wien.

Eine objektive Mikrobestimmung von Fluor.

Von
Frieda Jakl.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. August 1944.)

Im Zuge einer Arbeit über den Einfluß von Fluorverbindungen auf pharmakologisch wichtige Pflanzen, die ich auf Anregung von Herrn Univ.-Prof. Dr. *A. Mayrhofer*, Vorstand des Pharmakognostischen Institutes der Universität Wien, begonnen habe, wurde versucht, die bisher in der Literatur vorfindlichen Methoden der Fluorbestimmung, die wegen des Vorhandenseins meist nur sehr geringer Fluormengen nicht angewendet werden konnten, für den besonderen Zweck abzuändern und von subjektiven Fehlern frei zu machen.

Die wachsende Erkenntnis und das zunehmende Interesse für den Mineralstoffgehalt der Lebensmittel, insbesondere für gewisse, nur in geringsten Mengen darin enthaltene Mineralstoffverbindungen (Spurenelemente), wie die des Fluors, zeigt sich in den vielfältigen Veröffentlichungen der Chemiker, Biochemiker und Physiologen auf diesem Arbeitsgebiet.

Dabei ist mit der Forschung auf dem Gebiete der Fluorchemie nicht erst in den jüngsten Tagen begonnen worden, vielmehr finden wir schon vor langer Zeit Berichte, die dafür Zeugnis ablegen, daß man sich schon damals mit Fluor und seinen Verbindungen beschäftigt hat. Es hat sich daher das Schrifttum bereits so vermehrt, daß in diesem Rahmen von dessen Angabe abgesehen werden muß. Es seien also hier nur prinzipielle Gesichtspunkte in der Methodik der verschiedenen Fluorbestimmungen angegeben.

Namentlich in den Vereinigten Staaten von Amerika erlangten die Fluorfrage der Wässer und die bei zu hohem Fluorgehalt des Wassers hervorgerufenen Erkrankungen (als „Trinkwasser-Fluorose“ bezeichnet) Bedeutung. Man will dort den Fluorgehalt auf das häufige Vorkommen fluorhaltiger Mineralien zurückführen.

Nach übereinstimmenden Berichten, insbesondere amerikanischer Forscher, wird durch Trinkwasser, das mindestens 900 γ Fluor im Liter enthält, bei Kindern, die zur Zeit der Entwicklung ihres Milchgebisses, mit Ausnahme

der zuerst erscheinenden Zähne, sowie bei den bleibenden Zähnen solches Wasser ständig zu sich nehmen, ein Fleckigwerden der Zähne, eben diese „Trinkwasserfluorose“ hervorgerufen. Diese Zahnschädigungen haben erfahrungsgemäß keine sonstige Gesundheitsschädigung zur Folge, stellen aber eine dauernde Verunstaltung des Gebisses dar.

Die Zahl der Fluorarbeiten war anfangs nicht sehr groß, sie nahm aber mit der Erkenntnis der Bedeutung des Fluors immer mehr zu, um vom Jahre 1933 an einen Hochstand zu erreichen und auf eine ganze Reihe von Gebieten ausgedehnt zu werden.

Ein Teil der Forscher befaßte sich mit den verschiedensten qualitativen Reaktionen, die mitunter dem Gebiete der Mikrochemie angehören, wenn es sich um die Erkennung der geringsten Mengen handelt, ein anderer mit den quantitativen Erfassungsmethoden, deren ursprünglichste wohl die Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid war.

Im allgemeinen kann man die quantitativen Bestimmungsmethoden in folgende Gruppen einteilen:

I. Makrobestimmungsmethoden,

II. Mikrobestimmungsmethoden.

Man kann die Bestimmungsmethoden ferner unterteilen in:

1. Fällungsmethoden, und zwar:

- a) mit Calciumsalzen,
- b) mit Wismutsalzen,
- c) mit Lanthansalzen,
- d) als Triphenylzinnfluorid,
- e) als Bleifluorchlorid, das gewichtsanalytisch oder titrimetrisch mit Silbernitrat und Ammoniumrhodanid bestimmt wird;

2. colorimetrische Methoden, wobei noch eine Unterteilung in colorimetrische und colorimetrisch-titrimetrische Methoden stattfinden kann, und zwar:

- a) mit Zirkonsalzen und verschiedenen Indikatoren, wie Alizarin und Purpurin,
- b) mit Eisensalzen,
- c) mit Titansalzen,
- d) mit Siliciumverbindungen;

3. titrimetrische Methoden:

- a) mit Cersalzen,
- b) mit Thoriumsalzen,
- c) mit Kalilauge,
- d) mit Salzsäure,
- e) mit Aluminiumsalzen,
- f) mit Yttriumnitrat;

4. Methoden, die nach einer der drei ersten Gruppen arbeiten und elektrische oder photometrische Apparate zur endgültigen Erfassung benutzen, um etwaige subjektive Ablesefehler bei der Bestimmung auszuschalten. Hierher gehören:

- a) amperometrische,
- b) elektrophotometrische,
- c) potentiometrische Bestimmungen;

5. spektralanalytische,

6. nephelometrische und

7. gasanalytische Fluorbestimmungsmethoden.

Die größte Zahl der Bestimmungsmethoden spricht aber erst an, wenn verhältnismäßig große Fluormengen zur Erfassung vorhanden sind. Für die vorgenannten Untersuchungsfälle, wie auch für die eingangs erwähnten, von mir in Angriff genommenen Arbeiten ist es aber notwendig, eine Methode zu besitzen, die bereits auf Spuren von Fluor anspricht und es gestattet, auch wenige γ quantitativ zu erfassen. Dabei ist es wieder wünschenswert, wenn die Methode eine solche ist, die sich von subjektiven Fehlern freimacht.

Nach den Arbeiten von *de Boer*¹ bildet sich beim Zusammentreffen von in Salzsäure gelösten Zirkonsalzen mit Purpurin [1,2,4-Trioxanthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$] ein beständiger, intensiv violettrot gefärbter Farblack, der bei Zugabe löslicher Fluorverbindungen unter Bildung von Zirkonfluorverbindungen und freiem Purpurin zu einer gelben Lösung ausbleicht. Bei verhältnismäßig geringem Zusatz von Fluorverbindungen bilden sich Mischfarben, so daß sich die Farbe der Lösung von Violettrot nach Gelb einstellen kann. Diese Farbtöne können nun mit Vergleichslösungen von bekanntem Fluorgehalt verglichen und so der Fluorgehalt der zu untersuchenden Probe bestimmt werden. Derartige Bestimmungen bleiben aber mit Rücksicht auf die verschiedene Empfindlichkeit des menschlichen Auges für Farbeindrücke subjektiv und damit auch in ihrer Genauigkeit vom jeweiligen Beobachter abhängig, wobei auch noch dessen beide Augen für Farbeindrücke verschieden empfindlich sein können.

Um nun diesen subjektiven Fehler bei der colorimetrischen Bestimmung auszuschalten, wurde zur Messung der Lichtintensität ein Photometer nach *P. Krumholz*² unter Zwischenschaltung des dem Apparat beigegebenen Braunfilters verwendet.

Die durch die Probenlösung einschließlich des Braunfilters hindurchgehende Lichtintensität einer konstanten Lichtquelle trifft auf die Photozelle auf und wird an einem Mikroamperemeter abgelesen. Dabei werden je nach dem Fluorgehalt und dem damit Hand in Hand gehenden Übergang der Farbe von Violettrot nach Gelb ansteigende Lichtmengen durch die gefüllten Küvetten (Fassungsraum etwa 1 ml, Schichtdicke 20 mm) hindurchgelassen und damit der Ausschlag des Mikroamperemeters gesteigert. Diese auf der Skala abgelesenen Ausschläge in Vergleich zu den mit reinem Wasser ermittelten Ausschlägen gesetzt, ergeben bei bekanntem, konstant ansteigendem Fluorgehalt auf Millimeterpapier aufgetragen (Abszisse: Fluorgehalt, Ordinate: Mikrophotometerwert) eine Kurve, die nahezu linear verläuft. Hierbei ist die Meßgenauigkeit des Instrumentes so groß, daß, da 3 Teilstriche 8γ F entsprechen, etwa

¹ *J. H. de Boer*, Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); Rec. Trav. chim. **44**, 1071 (1925).

² *P. Krumholz*, Mikrochem. **20**, 227 (1936).

1,3 γ F unmittelbar abgelesen und Bruchteile eines γ noch geschätzt werden können. Voraussetzung ist hierfür allerdings die keineswegs schwierige Einhaltung gewisser Bedingungen, wie entsprechender Ladezustand der Akkumulatoren, einwandfreie Kontakte und Einhaltung der weiter unten gegebenen Bereitstellungsvorschrift der Lösungen.

Die Temperatur der Lösung ist für die Messung wohl von Bedeutung, doch wird der abgelesene Wert hiervon nicht berührt, denn die vor und nach der Messung der zu untersuchenden Lösung vorzunehmende Messung der Standardvergleichslösung gleicht die durch Temperaturzunahme entstehende Abweichung aus.

Aus meinen Untersuchungen ergibt sich, daß der Zerfall des Zirkonoxychlorid-Purpurin-Farblackes der zugesetzten Menge an löslichen Fluorverbindungen proportional verläuft. Diese Erkenntnis war auch ausschlaggebend für die Heranziehung des Mikrophotometers zur endgültigen Feststellung des jeweiligen Fluorgehaltes des Untersuchungsmaterials. Es ergaben sich dabei verschiedene Fehlerquellen, da nicht die zu untersuchende Probe unmittelbar mit dem Zirkonpurpurinlack in Verbindung gebracht wird, um im Mikrophotometer gegen Standardlösung verglichen den jeweiligen Fluorgehalt zu ergeben, sondern die Probe, je nachdem, in welchem Material der Fluorgehalt bestimmt werden soll, erst entsprechend vorbereitet werden muß. In Betracht kommt in dieser Hinsicht, besonders bei organischem bzw. biologischem Material, die Vorbereitung des Analysenmaterials durch das Veraschungsverfahren. Darüber wird später berichtet.

Bei Wasser bzw. Mineralwasser z. B. vereinfacht sich der Analysenvorgang. Es fällt die unter Umständen sehr zeitraubende Veraschung des Untersuchungsmaterials weg. Die jeweilige Probe wird ohne Vorbereitung zur Entfernung etwaiger, die colorimetrisch verwendete Reaktion störender Beistoffe unmittelbar der Destillation unterworfen und mit einem aliquoten Teil des eingedampften Destillates die Farbreaktion ausgeführt.

Ein Großteil des eben Gesagten ist ja bereits bekannt und im wesentlichen auch in der Arbeit von *K. Kraft* und *R. May*³ veröffentlicht. Dasselbst ist auch die Zusammensetzung der zur colorimetrischen Reaktion angewendeten Standardlösung angegeben.

Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß Fluorionen die Eigenschaft besitzen, einen aus Zirkonoxychlorid und Purpurin bereiteten Farblack unter Freimachung des Purpurins zu zerstören und dadurch eine mehr oder minder starke Umwandlung des violettroten Farbtones der Lösung in eine Gelbfärbung hervorzurufen. Diese letztgenannte Eigenschaft wird nun von *Kraft* und *May* zur quantitativen Erfassung

³ *K. Kraft* und *R. May*, Z. physiol. Chem. **246**, 233 (1937).

des Fluorions derart benutzt, daß man einmal soviel Milliliter einer Natriumfluoridlösung von bekanntem Fluorgehalt zu 10 ml in einem Reagensglas befindlicher Standardfarblösung zulaufen läßt (1), bis Farbgleichheit mit der in einem zweiten Reagensglas befindlichen Lösung des in 10 ml Standardfarblösung aufgelösten Trockenrückstandes erzielt wird (2), und ein zweites Mal, indem man zu (1) noch eine bestimmte Menge Natriumfluoridlösung hinzugibt und (2) ebenfalls durch Zugabe von Natriumfluorid auf den Farbton von (1) einstellt. Die jeweils verbrauchte Milliliteranzahl an Natriumfluorid ergibt dann durch einfache Berechnung den Fluorgehalt der Probe.

Da es mir nicht gelang, mit der von den genannten Autoren verwendeten Methode die von diesen angegebenen Genauigkeiten zu erreichen, wurde das Verfahren in folgender Weise abgeändert:

I. Bereitung der Standardlösung.

Nach zahlreichen Versuchen, die sich auch auf die Zusammensetzung der Standardlösung hinsichtlich ihrer Haltbarkeit ausdehnten, glaube ich eine viel empfindlichere, auf Fluorspuren weitaus mehr ansprechende Standardfarblösung gefunden zu haben.

Die Zusammensetzung der von mir verwendeten Lösung ist folgende: 0,0800 g Zirkonoxychlorid, 0,0360 g Purpurin, 450,0 ml absoluter Äthylalkohol werden mit 6 n-Salzsäure auf 1000 ml aufgefüllt.

Da die Salzsäurekonzentration (p_H -Wert) der Standardlösung wie auch der Probenlösung von Wichtigkeit ist, also immer gleich sein muß, um vergleichbare Fluorwerte zu erhalten, wird der Gehalt der Salzsäure jeweils durch Titration mit Lauge bestimmt und immer auf den gleichen Gehalt eingestellt. An dieser Stelle möge gesagt werden, daß sämtliche im Laufe der Arbeit angewendeten Reagenzien Mercksche „p.a.“-Präparate waren. Zum Verdünnen der Merckschen „p.a.“-Salzsäure (rauchend, $D = 1,19$) wird doppelt destilliertes Wasser verwendet. Auch die für die Reagenzien günstigsten Alkoholkonzentrationen wurden festgestellt.

Es zeigte sich folgendes: Vermehrung des Zirkonoxychlorids bewirkt intensivere Violettfärbung der Standardlösung und zugleich Herabsetzung der Empfindlichkeit gegen Fluorionen. Das Gegenteil, also Erreichung des günstigsten Farbtönen, bewirkt Purpurin. Alkohol und Wasser verursachen ebenfalls Violettwerten, Salzsäurevermehrung bewirkt Umschlag der Standardlösung in Rötlichgelb. Weiter ist eine bestimmte Mindestalkoholmenge bzw. Salzsäurekonzentration für die Haltbarkeit der Standardlösung notwendig. Methyl- bzw. Propyl- und Isopropylalkohol an Stelle von Äthylalkohol als Lösungsmittel für Purpurin bewirken ebenfalls — vorausgesetzt gleichbleibende Konzentrations- und Mengenverhältnisse der anderen Komponenten — eine Veränderung des

Farbtönen, und zwar liegt, wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist, der Anfangswert und dementsprechend die ganze Reihe bei Methylalkohol tiefer. Aus der Abbildung ist weiter ersichtlich, daß die Methylalkohol-Standardlösung Fluorionen gegenüber am empfindlichsten wäre. Die Äthylalkohol-Standardlösung wurde ihr aber wegen größerer Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit vorgezogen.

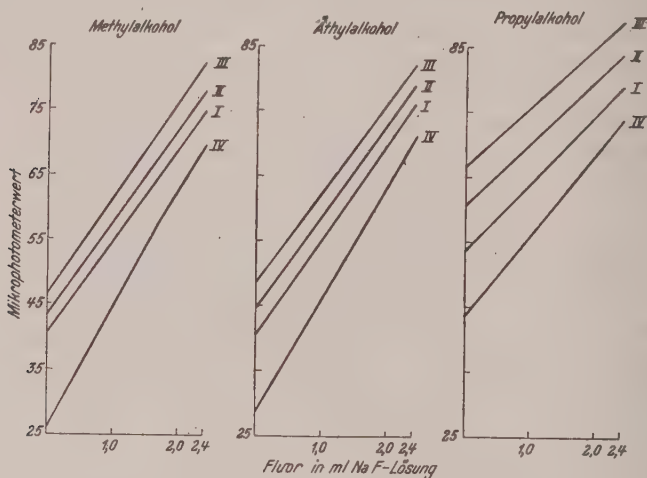


Abb. 1.

Die Zusammensetzung der angewandten Standardfarblösungen ist folgende:

I: 0,0080 g Zirkonoxychlorid + 0,0036 g Purpurin + 50 ml Alkohol mit 6 n-Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt.

II: 0,0080 g Zirkonoxychlorid + 0,0036 g Purpurin + 45 ml Alkohol mit 6 n-Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt.

III: 0,0080 g Zirkonoxychlorid + 0,0036 g Purpurin + 40 ml Alkohol mit 6 n-Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt.

IV: 0,0080 g Zirkonoxychlorid + 0,0072 g Purpurin + 50 ml Alkohol mit 6 n-Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt.

Die Zusammensetzung der Äthylalkohol-Standardfarblösung II wurde nach weiteren Versuchen hinsichtlich Haltbarkeit, Reaktionsdauer usw. als die zweckentsprechendste befunden und im weiteren verwendet.

Als Fluorionenlieferant wurden 2,4 ml einer Natriumfluoridlösung verwendet, die in 1 ml 20 γ F enthält.

Um immer die gleichen Farbtöne, d. h. den gleichen Anfangswert der Standardlösung zu haben, ist es vorteilhaft, eine größere Menge an

Lösungen von Zirkonoxychlorid in 6 n-Salzsäure und von Purpurin in absolutem Äthylalkohol herzustellen, die sich in gut verschlossenem Zustand unbegrenzt lange halten. Sie können dann bei Bedarf neuer Standardfarbflüssigkeit mühelos in entsprechender Konzentration gemischt werden.

Die *Bereitungsverfahren* der von mir verwendeten Standardlösung ist folgende: 0,0800 g Zirkonoxychlorid werden in 500 ml 6 n-Salzsäure gelöst, im 1000-ml-Meßkolben mit 0,0360 g in 450 ml absolutem Äthylalkohol gelöstem Purpurin versetzt, gut durchgeschüttelt und mit 6 n-Salzsäure auf 1000 ml aufgefüllt. Wichtig ist dabei, daß die alkoholische Purpurinlösung mit der zirkonoxychloridhaltigen Salzsäure und nicht mit Salzsäure allein in Reaktion tritt, da ansonsten ein gelber Niederschlag von Purpurin ausfällt. Nach mehrtägigem Stehenlassen (Absetzenlassen der Verunreinigungen, gegebenenfalls Filtration) ist die Farblösung vollständig klar, gebrauchsfertig und, sofern sie in gut verschlossenem Zustand im Dunkeln aufgehoben wird, von nahezu unbegrenzter Haltbarkeit.

Bei Verwendung von Stammlösungen von Zirkonoxychlorid und Purpurin werden die entsprechenden Mengen davon in den Meßkolben einpipettiert und mit der entsprechenden Salzsäure- und Alkoholmenge bis zur Meßkolbenmarke ergänzt.

II. Vorbereitung des Untersuchungsmaterials (Destillation).

a) Apparatur.

Nach Entfernung der störenden organischen Stoffe durch Veraschung wird die kohlefreie Asche oder, sofern die Veraschung überhaupt wegfällt, die Substanz als solche zur Isolierung der Fluorionen einer Wasserdampfdestillation in der Apparatur laut Abb. 2 unterworfen.

Die Apparatur ist aus Jenaer Glas mit Normalschliffen angefertigt.⁴ Kolben 1 mit einem Fassungsraum von 1 l dient zur Wasserdampfentwicklung. Als Siedeauslöser werden Platintetraeder oder gegebenenfalls Bimssteinstückchen verwendet. Als Verschuß des Kolbens dient ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung ein Steigrohr bis fast auf den Boden des Kolbens reicht. Durch die zweite Bohrung führt ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr mittels Gummischlauches beweglich verbunden, wobei Glas an Glas dicht anschließt, zum Schliffaufsatz des Kolbens 2, in dem die Zersetzung der jeweils auf Fluor zu untersuchenden Stoffe stattfindet. Kolben 2 hat einen Fassungsraum von etwa 150 ml, bzw. 250 ml bei größeren Aschenmengen. Normalerweise wird man aber mit den 150 ml fassenden Kolben leicht auskommen. Im Normalschliffaufsatz befindet sich in der Mitte mittels Gummistopfens oder Glasschliffes dicht eingesetzt ein Thermometer, dessen Gradteilung so beschaffen sein muß, daß die für den Destillationsverlauf wesentliche (130- bis 140°-) Marke gut sichtbar ist. Die Queck-

⁴ Zu beziehen durch die Firma P. Haack, Wien IX.

silberkugel muß unbedingt in die zu destillierende Flüssigkeit eintauchen, da ansonst infolge unrichtiger Temperaturanzeige falsche Fluorwerte erhalten werden. Neben dem Thermometer ist das Dampfeinleitungsrohr in den Schliffaufsatz eingeschmolzen, das zur besseren Dampfverteilung am unteren Ende knapp oberhalb des Kolbenbodens in eine mit mehreren kleinen Löchern versehene Glaskugel endet. Weiter führt ein eingeschmolzenes, rechtwinkelig gebogenes, mittels Gummischlauches beweglich verbundenes Glasrohr zum Schliffkühler, dessen Kühlrohr in ein nicht zu weites Rohr ausläuft. Das Destillat gelangt aus diesem in ein Überlaufgefäß 3 von der aus der Zeichnung ersichtlichen Form. Der hieraus überfließende Destillatanteil wird in einer rund 200 ml fassenden Platinschale oder Schale aus rostfreiem Stahl (prüfen, ob fluorfrei) aufgefangen und nach Beendigung der Destillation auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft.

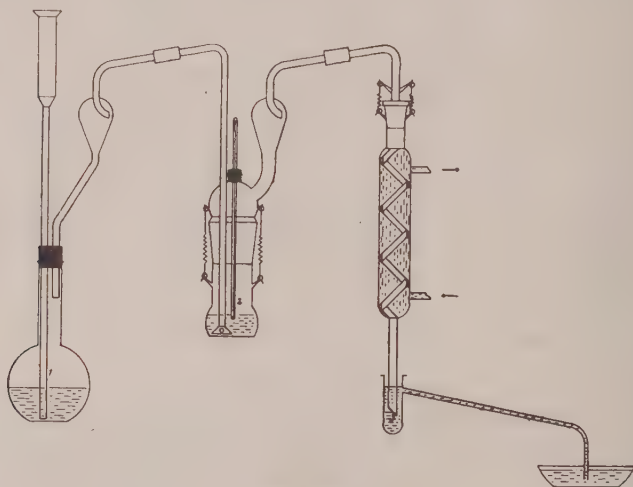


Abb. 2.

b) Destillation.

Vor Beginn der Destillation werden alle Schliffe mit konz. Glycerin sorgfältig abgedichtet. Um den Zersetzungskolben möglichst vor Wärmeverlust zu schützen und damit auch die erforderliche Temperatur möglichst konstant zu erhalten, befindet er sich in einer Asbestkammer, die nur auf der Bodenfläche ein kleines Loch hat, unter dem sich die Heizflamme befindet. Eine solche Kammer kann man sich leicht herstellen: Eine in der Mitte durchlochte Asbestplatte dient als Boden, darauf stellt man 2 bis 3 der üblichen Asbestringe und als Deckel verwendet man eine in der Mitte geteilte, nach der Form des Kolbenhalses ausgeschnittene Asbestplatte.

Die Destillation wird wie folgt ausgeführt: In Kolben 1 befindet sich destilliertes Wasser, das mit etwas Natronlauge alkalisch gemacht wurde,

um gegebenenfalls vorhandene Fluorverbindungen zurückzuhalten, ferner die bereits weiter oben erwähnten Siedesteinchen. In den Zersetzungskolben 2 bringt man ungefähr 0,1 bis 0,15 g reines Quarzpulver oder Seesand (als Si-Ionenlieferant) sowie die kohlefreie Probenasche und 40 ml einer unter Kühlung bereiteten Mischung von 20 ml dest. Wasser und 20 ml konz. Schwefelsäure. Wird aber Wasser (Mineralwasser) untersucht, das wegen höheren Fluorgehaltes und Fehlens der störenden organischen Beistoffe ohne weitere Vorbereitung unmittelbar der Destillation unterworfen werden kann, so nimmt man 20 ml Mineralwasser — bei geringerem Fluorgehalt wird auf 20 ml eingengt — und versetzt es vorsichtig portionenweise unter ausreichender Kühlung (gegebenenfalls Eiskühlung) mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure. In diesem Falle unterbleibt die Hinzugabe von destilliertem Wasser.

Im Überlaufgefäß 3 befindet sich soviel destilliertes Wasser, daß das Endrohr des Kühlers eintaucht, und ein Tropfen 10%iger Natronlauge sowie ein Tropfen Phenolphthaleinlösung. Während der ganzen Destillationsdauer muß genau darauf geachtet werden, daß die Flüssigkeit im Überlaufgefäß immer rot gefärbt (alkalisch) bleibt, was durch fallweise Zugabe eines weiteren Tropfens 10%iger Natronlauge leicht erreicht werden kann. Nach Bedarf ist noch ein weiterer Tropfen Phenolphthalein hinzuzugeben. Die Natronlauge hat die Aufgabe, die mit den Wasserdämpfen übergende Kieselfluorwasserstoffsäure als fluorwasserstoffsaures Natrium zu binden. Ist nun alles zur Destillation vorbereitet und die Schliffe abgedichtet, werden die unter den Kolben 1 und 2 befindlichen Brenner so eingestellt, daß das im Zersetzungskolben befindliche Thermometer eine mittlere Temperatur von 133 bis 138° C anzeigt. Unter 130° C soll die Quecksilbersäule nicht sinken, da ansonst die Reaktion zwischen Fluor, Silicium und Schwefelsäure nicht quantitativ sein kann und zu wenig Kieselfluorwasserstoffsäure überdestilliert. Keinesfalls darf aber das Quecksilber über 140° C hinaussteigen, da sonst freie Schwefelsäure mitdestilliert, die ebenfalls eine Ausbleichung des Zirkonpurpurinfarblackes bewirkt, also Fluorionen vortäuscht. Sollte die Temperatur über 140° C hinausgestiegen sein, kann man sich leicht durch Hinzugabe von etwas Salzsäure und Bariumchlorid zum Destillat vom Vorhandensein der übergegangenen Schwefelsäure überzeugen. Versuche, ob schwefelsäurehaltige Destillate nach quantitativer Ausfällung der Schwefelsäure noch zur colorimetrischen Fluorbestimmung heranziehbar sind, sind im Gange.

Die Destillationsdauer soll nicht zu kurz sein, sondern ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden betragen.

Das erhaltene Destillat (Volumen rund 200 ml), enthaltend Natriumfluorid, Natronlauge und Phenolphthalein, wird nun auf dem kochenden Wasserbad bis nahe zur Trockne eingengt, dann quantitativ

in eine 50 bis 100 ml fassende Platinschale übergeführt, mittels verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und dann vollends zur Trockne eingedampft. Der vollständig erkaltete Trockenrückstand wird mittels Pipette mit genau 10,0 ml Standardfarblösung versetzt, unter öfterem Umrühren im bedeckten Zustand (Uhrglas) genau 90 Minuten stehen gelassen und dann im Mikrophotometer colorimetriert.

Die Reaktion zwischen dem Zirkonoxychlorid-Purpurinfarblack und Fluor ist keine momentane, sondern eine Zeitreaktion, die Ausbleichung geht langsam vor sich. Nach länger andauernden Versuchen habe ich gefunden, daß nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Reaktionsdauer der größte Teil der Reaktion vorüber ist und dann nur mehr sehr langsam fortschreitet. Als Stichwert wurde daher der von 90 Minuten angenommen.

Erfahrungsgemäß enthalten die jeweils angewandten Mengen der zu untersuchenden Stoffe soviel an Fluorverbindungen, daß 10 ml Standardlösung für die Bleichreaktion des Trockenrückstandes nicht ausreichen, da die Zusammensetzung der Standardfarblösung so gewählt ist, daß mit 10 ml 48 γ Fluor noch leicht erfaßt werden können. Ein größerer Fluorgehalt bewirkt nur mehr ein undeutliches, nicht genau erfaßbares Ausbleichen der bereits ohnehin orangegelb bis gelb gefärbten Farblösung. Daher muß einer oder der andere der nachfolgenden Wege eingeschlagen werden, um zu einem positiven Ergebnis zu gelangen:

1. Man beginnt die Destillation nochmals mit weniger Substanz.
2. Man gibt zu den 10 ml nur mehr orangegelb gefärbter Standardlösung immer wieder 10 ml Farblösung hinzu, bis die Farbe noch rötlich bleibt. Dann müßte man aber Eichkurven des Fluorwertes für 20, 30 und mehr Milliliter Standardfarblösung mit den entsprechenden Fluorgehalten aufgestellt haben.
3. Man füllt das erhaltene Destillat in einem Meßkolben auf 250 ml auf und verwendet einen aliquoten Teil zum Eindampfen. Auf diese Art können auch leicht Doppelbestimmungen der Mikrophotometerwert-Ablesungen vorgenommen werden, indem gleiche oder auch verschiedene Destillatmengen getrennt zur Trockne verdampft, neutralisiert, mit der gleichen Menge Standardlösung (10 ml) in Reaktion gebracht und dann im Mikrophotometer die Fluorgehalte bestimmt und verglichen werden.

Bei etwas Übung im Farbtonschätzen des Fluorgehaltes kann man durch eine einfache qualitative Vorprüfung beiläufig ermitteln wieviel Milliliter des Destillates eingedampft werden müssen, um bei der anschließenden colorimetrischen Bestimmung mit 10 ml Standardfarblösung das Auslangen zu finden. Man gibt in ein Reagensglas zu 5 ml des aufgefüllten und gut durchmischten Destillates 10 ml Standardlösung und schließt aus der auftretenden Gelbfärbung auf den jeweiligen Fluorgehalt.

III. Die Erfassung des Fluorwertes mittels des Mikrophotometers.

Das verwendete Mikrophotometer besteht aus einem Metallrohr, an dessen einem Ende sich die Lichtquelle samt Linsensystem, am anderen eine lichtempfindliche Photozelle befindet. Dazwischen wird eine Küvette und nach Bedarf ein entsprechendes Filter geschaltet. Der durch Filter und Küvette durchgelassene, auf die Photozelle auftreffende Lichtstrahl erzeugt in der Photozelle einen elektrischen Strom, der mittels Mikroamperemeters, Meß-

zeigers und Spiegelskala gemessen wird. Zum Einstellen, d. h. Regulieren des Photostromes dienen zwei Regulierwiderstände, wovon einer die Grob- und der andere die Feineinstellung bewirkt.

Da durch Filter und klares destilliertes Wasser mehr Licht hindurchgelassen wird als durch eine gefärbte oder auch getrübbte Lösung, wird der Ausschlag des Amperemeters bei Verwendung einer gefärbten Flüssigkeit an Stelle von Wasser kleiner sein, und zwar um so kleiner, je dunkler die Flüssigkeit gefärbt ist, je weniger Licht also hindurchtritt.

Diese Tatsache wird nun für die photometrische Erfassung des Fluorgehaltes benutzt, und zwar liegt der Photometerwert der reinen Standardlösung, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, im Vergleich zu reinem Wasser am tiefsten. Je höher der Fluorgehalt ist, um so mehr wird sich der Photometerwert dem des reinen Wassers nähern.

Da die Wasserwerte nicht aller Küvetten gleich sind, ist stets dieselbe Küvette zur Bestimmung des Wasserwertes bzw. der Farblösung zu verwenden.

Man nimmt zuerst die Einstellung des Wasserwertes vor, d. h. eine mit doppelt destilliertem Wasser sorgfältig unter Vermeidung von Luftblasen gefüllte blanke Küvette wird unter Verwendung des Braunfilters vor Einschaltung der Lichtquelle in das Mikrophotometer eingesetzt und der Zeiger des ausschlagenden Mikroamperemeters genau auf 100 (Wasserwert) eingestellt.

Die Erfassung des jeweiligen Wertes verläuft dann so, daß man nach Einstellung des Wasserwertes 100 die Stromquelle ausschaltet, die mit Wasser gefüllte Küvette gegen eine mit der Probenlösung gefüllte Küvette vertauscht, die Lichtquelle wieder einschaltet, den nunmehr geringeren Zeigerausschlag des Instrumentes notiert, die beiden Küvetten nach Stromausschaltung wieder wechselt und dann kontrolliert, ob der Wasserwert noch auf 100 steht, ihn gegebenenfalls mittels des Feinregulierwiderstandes nachstellt und die Messung wiederholt. Die ganze Messung wird nun dreimal ausgeführt und aus den drei erhaltenen Werten der Mittelwert genommen. (Abgelesen werden ganze Teilstriche, die Zehntel werden geschätzt.)

Dieser eben beschriebene Vorgang wird zuerst mit der reinen Standardlösung und dann in der gleichen Weise mit den einzelnen fluorhaltigen Probenfarblösungen vorgenommen. Nach Bestimmung von 2 bis 3 Fluorwerten wird immer eine Messung der Standardfarblösung ausgeführt, um bei einer etwaigen Erhöhung des Anfangswertes infolge Ermüdungserscheinungen der Photozelle eine kleine Meßpause einzuschalten.

Wenn man nun auf diese Weise die Mikrophotometerwerte einer Reihe von Vergleichslösungen mit bekanntem, ansteigendem Fluorgehalt ermittelt hat (z. B. 0, 4, 8 usw. bis 48 γ F), trägt man die Mikrophotometerwerte als Ordinate, die Fluorwerte als Abszisse auf Millimeterpapier ein.

Die Schnittpunkte, miteinander verbunden, ergeben eine praktisch gerade Linie (s. Abb. 3). Diese einmal aufgestellte Gerade (Eichkurve) dient in der Folge zur Ermittlung der Fluorwerte, indem der jeweils erhaltene Mikrophotometerwert, auf der Ordinate aufgesucht, auf der zugehörigen Abszisse den entsprechenden Fluorgehalt ergibt.

Es darf aber nicht der auf diese Art ermittelte Fluorgehalt schon als endgültiger Wert angenommen werden, es muß vielmehr noch ein fallweise zu bestimmender Fluorwert, der sog. „Blindwert“ abgezogen

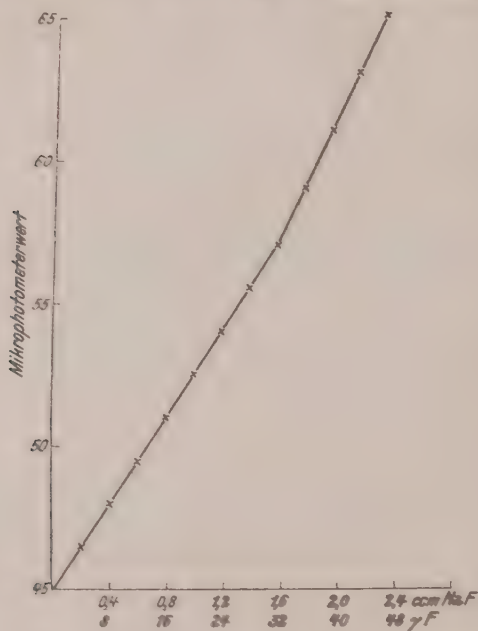


Abb. 3.

werden, da die angewendeten Reagenzien praktisch nicht vollkommen frei von Fluorspuren sind, deren Nichtberücksichtigung falsche Fluor-Endwerte ergeben würde. Dieser Blindwert bewegt sich in annähernd gleichen Grenzen, da immer gleiche Mengen der einzelnen Reagenzien benutzt werden, ist aber nach mehreren ausgeführten Fluordestillationen und besonders bei Verwendung noch nicht geprüfter, neuer Reagenzien zu kontrollieren. Der Blindwert betrug bei meinen Destillationen im Mittel 13,4 γ Fluor.

Auch die bei der Veraschung von organische Stoffe enthaltenden Proben verwendete Natronlauge oder das Kalkwasser sind nicht fluorfrei. Es ist daher auch der Fluorgehalt der Natronlauge (oder des Kalkwassers)

zu bestimmen und die jeweils zur Veraschung angewendete Menge Natronlauge (bzw. Kalkwasser), in γ Fluor ausgedrückt, zusätzlich vom erhaltenen Wert der photometrischen Messung abzuziehen.

IV. Aufarbeitung einer organische Stoffe enthaltenden Probe bzw. von Wasserproben.

In einer großen Platinschale oder — bei entsprechender Vorsicht — Schale aus rostfreiem Stahl (auf Fluorfreiheit prüfen!) wird die lufttrockene Substanz mit einer ausreichenden Menge an destilliertem Wasser und Natronlauge oder besser Kalkwasser versetzt und einige Zeit zur besseren Durchdringung des Untersuchungsmaterials bei kleiner Flamme gekocht; hierauf verdampft man die Flüssigkeit und verkohlt vorsichtig über ganz kleiner Pilzbrennerflamme. Nachdem der Großteil des Materials oberflächlich verkohlt ist, stellt man die Flamme so ein, daß ein Verlust an Fluor durch Verflüchtigung noch nicht zu befürchten ist. Ein öfteres Umwenden der zu veraschenden Masse, so daß die oberflächlichen Anteile nach unten auf den Schalenboden kommen, begünstigt die Veraschung. Hierauf wird die alkalische Asche mit Schwefelsäure neutralisiert. Salzsäure ist hier unbrauchbar, da durch diese bei der Neutralisation Natriumchlorid gebildet wird, das bei der anschließenden Destillation bei Gegenwart von Schwefelsäure wieder Salzsäure geben würde, zu deren Bindung wieder Natronlauge erforderlich wäre. Danach dampft man vollends zur Trockne und verwendet den Trockenrückstand zur Destillation. Das bei der Neutralisation gebildete Natriumsulfat wird durch die Destillation mit Schwefelsäure nicht verändert, so daß man bei der Alkalisierung des Destillates mit nur sehr geringen Mengen (wenigen Tropfen) an Natronlauge das Auslangen findet.

Unter Anwendung der im vorstehenden beschriebenen Methode wurden von mir zunächst einige Kontroll-Fluorbestimmungen ausgeführt, um die Zuverlässigkeit bzw. Genauigkeit der vorstehend geschilderten Fluorbestimmungsmethode zu überprüfen.

Zu den Bestimmungen wurde immer eine bestimmte Menge einer Natriumfluoridlösung verwendet, die in 1 ml 20 γ F enthält.

Hierbei gelangte ich zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle I.

Angewendete Menge an Natriumfluoridlösung in ml	Enthaltend Fluor in γ	Gefundene Menge an Fluor in γ	Angewendete Menge an Natriumfluoridlösung in ml	Enthaltend Fluor in γ	Gefundene Menge an Fluor in γ
1	20	19,4	2	40	40,0
1	20	19,4	2	40	40,2
1	20	20,4	3	60	60,0
1	20	20,6	3	60	60,2
2	40	39,4	3	60	60,2

Nachdem, wie obenstehende Angaben eindeutig ergeben, bei der angewendeten Fluorbestimmungsmethode eine hinreichende Genauigkeit erreicht war, untersuchte ich nach dieser Methode eine Reihe von Wasser-, vornehmlich

Mineralwasserproben auf ihren Fluorgehalt und konnte in allen Fällen, in denen bereits in der Literatur Angaben über den Fluorgehalt vorlagen, nach meiner Methode höhere Fluorwerte erhalten, was auf die größere Empfindlichkeit und damit auch Genauigkeit und bessere Erfassbarkeit bzw. Wegfall aller bei Fällungsreaktionen (CaF_2) entstehenden Verluste zurückzuführen sein dürfte.

Nun folgen die Fluorwerte der von mir nach obiger Methode untersuchten Wässer bzw. Mineralwasserproben.

Tabelle II.

Mineralwasser oder Wasser	Ermittelter Fluorwert (aus Doppelbest.) in γ	Fluorwert nach der Literatur in γ	Mineralwasser oder Wasser	Ermittelter Fluorwert (aus Doppelbest.) in γ	Fluorwert nach der Literatur in γ
1	590		16	5600	
2	3120	1150	17	5155	
3	5730	1200	18	3900	
4	425		19	937,5	
5	2250		20	49,8	
6	450		21	3175	2300
7	180		22	71,4	
8	3490		23	1755	
9	2945		24	1475	
10	4500		25	1125	
11	3490	2521	26	237,5	
12	4350		27	575	
13	3350		28	1900	
14	5920		29	340	
15	4025		30	450	

Es ist bekannt, daß die neueren Ergebnisse der chemischen Forschung immer mehr und immer deutlicher zeigen, daß einzelne, besonders aktive Stoffe, auch wenn sie in kleinsten Mengen in Lebensmitteln oder in der Umwelt der Menschen enthalten sind, die Lebensvorgänge auf das nachdrücklichste zu beeinflussen in der Lage sind.

Wenn auch manche dieser Stoffe, z. B. das Fluor, krankhafte Zustände bei Mensch und Tier sowie auch Pflanzen hervorrufen, mag es doch nicht ausgeschlossen sein, daß dieselben Stoffe unter anderen Bedingungen oder bei anderen Personen, Tieren oder Pflanzen begünstigende Wirkungen für Leben oder Wachstum bewirken können. Im besonderen sei hier auf die Wirksamkeit mancher Heilquellen hingewiesen, die, ohne einen der bekannten pharmakologisch wirksamen Stoffe zu enthalten, erfahrungsgemäß heilende Wirkung ausüben.

Es bleibt noch der künftigen Forschung vorbehalten, den Nachweis zu erbringen, ob hierbei nicht Spurenelemente, u. a. vielleicht Fluor, die wirksamen Stoffe sind. Auch gegenseitige Beeinflussung von Spurenelementen bei gleichzeitigem Vorkommen in Lebensmitteln oder Mineralwässern, die sich in einer Verstärkung oder Abschwächung ihrer spezifischen Wirksamkeit ausdrücken kann, sei hier erwähnt.

Die Untersuchungen über Fluorgehalt von Wasser, Pflanzenaschen usw. werden fortgesetzt. Weitere Veröffentlichungen folgen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Schugowitsch an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und Unterstützungen bei dieser Arbeit zu danken.

Zusammenfassung.

1. Es wurde versucht, eine von subjektiven Fehlern freie Fluormikrobestimmungsmethode auszuarbeiten.

2. Die durch Fluorionen hervorgerufene Ausbleichung (größere Lichtdurchlässigkeit) einer aus Zirkonoxychlorid in Salzsäure und Purpurin in Alkohol hergestellten Standardfarblösung wird im Mikrophotometer nach *Krumholz* gemessen.

3. Durch Aufstellung einer Fluorgehalt-Eichkurve kann mit deren Hilfe aus dem jeweils ermittelten Mikrophotometerwert nach Abzug des Blindwertes sofort der zugehörige Fluorgehalt abgelesen werden.

4. Durch günstige Abänderung der Zusammensetzung der Standardfarblösung wird im Gegensatz zu Methoden anderer Forscher eine hohe Empfindlichkeit erreicht und daher auch mit ganz wenig Substanz bei den einzelnen Untersuchungen das Auslangen gefunden.

5. Die Reaktion zwischen Zirkonoxychloridpurpurin und Fluor ist eine Zeitreaktion. Als günstigste Einwirkungsdauer auf den Fluortrockenrückstand wurde die Zeit von 90 Minuten festgestellt.

6. Es wird eine Analysenvorschrift zur Bestimmung von Fluor in Wässern oder Mineralwässern beschrieben. Weiter sind auch Angaben über die Aufarbeitung pflanzlichen Materials zwecks Fluorbestimmung gemacht.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.
Direktor: Prof. Dr. H. Lieb.

Die chemische Bestimmung des Tocopherols.

Von
W. Hurka.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Juli 1944.)

Für die chemische Bestimmung des Tocopherols kommen hauptsächlich drei Methoden in Frage: die Verfahren von A. Emmerie und Ch. Engel,¹ von M. Furter und R. E. Meyer² und von P. Karrer und H. Keller.³

Emmerie und Engel bestimmen die Rotfärbung, die erhalten wird, wenn man Tocopherol mit Eisen(III)-chlorid bei Anwesenheit von α, α' -Dipyridil oxydiert. Furter und Meyer verwenden die Rotfärbung, die man beim Behandeln von Tocopherol mit 65%iger Salpetersäure in äthanolischem Medium erhält, zur photometrischen Bestimmung. Karrer und Keller führen eine potentiometrische Titration mit Gold(III)-chloridlösung aus. Die letztgenannte Methode ist die langwierigste, da sich die Potentiale nur langsam einstellen und eine Titration etwa 3 Stunden in Anspruch nimmt. Aus diesem Grunde habe ich mich nur mit der Nacharbeitung der Methoden von Emmerie und Engel in der Ausführung von K. Ritsert⁴ und F. Grandel und H. Neumann⁵ und mit dem Verfahren von Furter und Meyer befaßt.

Es wurden zunächst die Eichkurven aufgestellt, wie sie von K. Ritsert, Furter und Meyer, und Grandel und Neumann angegeben worden waren. K. Ritsert verwendet eine Auflösung von 10 mg α -Tocopherol in 20 ml absolutem Äthanol. 1 ml dieser Lösung enthält 500 γ α -Tocopherol. Von diesem

¹ A. Emmerie u. Ch. Engel, Recueils Trav. Chim. Pays bas 57, 1351 (1938); 58, 283 (1939) u. ff.

² M. Furter und R. E. Meyer, Helv. chim. Acta 22, 240 (1939).

³ P. Karrer und H. Keller, Helv. chim. Acta 21, 1161 (1938); 22, 617 (1939).

⁴ K. Ritsert, Merck's Jber. 55, 13 (1941).

⁵ F. Grandel u. H. Neumann, Z. Unters. Lebensmittel 79, 57 (1939). — F. Grandel, Ebenda 85, 423 (1943).

Standard werden 0,4 bis 2 ml mit 1 ml Eisen(III)-chloridlösung (0,2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 100 ml absolutem Äthanol), dann mit 1 ml α, α' -Dipyridillösung (0,25 g α, α' -Dipyridil in 100 ml absolutem Äthanol) versetzt und mit absolutem Äthanol in einem 25-ml-Meßkölbchen zur Marke aufgefüllt. Die entstehende Rotfärbung wird nach 3 Minuten in einer 10-mm-Küvette mit dem Filter *S 50* gemessen. In unseren Versuchen gingen wir genau so vor. Als Testsubstanz wurde d,l- α -Tocopherol, gelöst in Öl (Evion „Merck“ in Ampullen), verwendet. Von der öligen Lösung wurden 0,6600 g mit absolutem Äthanol auf 25 ml aufgefüllt. 1 ml Lösung enthält 860 γ d,l- α -Tocopherol. Die Tabelle I gibt die Originalwerte von *K. Ritsert* und die von uns erhaltenen wieder.

Tabelle I (zu Abb. 1).

Kurve Nr.	Methode	Einwaage in g	Substanz	Einwaage gelöst in	Zur Bestimmung gelangten γ	Extinktion	Vergleichslösung	Bemerkung
1	<i>K. Ritsert</i>	0,6600	Evion „Merck“	25 ml abs. Äthanol	172 344 688 860 1032 1290 1720	0,13 0,38 0,77 1,02 1,24 1,34 1,38	Nach <i>K. Ritsert</i>	*
2	<i>K. Ritsert</i>	—	Evion „Merck“ (Acetat)	wie 1	250 500 1000	0,21 0,42 0,82	—	**
3	<i>F. Grandel</i> und <i>H. Neumann</i>	—	Ephynal Hofmann-La Roche	25 ml Benzol	— —	— —	—	***
4	wie 3	0,1532	wie 2	25 ml Benzol	50 100 150 200 300 400 600 800	0,03 0,06 0,16 0,22 0,36 0,45 0,72 1,04	—	†
5	<i>K. Ritsert</i>	—	—	abs. Äthanol	—	—	—	††

* d,l- α -Tocopherol.** d,l- α -Tocopherolacetat.

*** Originalwerte.

† Von uns nach der Modifikation von *F. Grandel* und *H. Neumann* gefundene Werte.

†† Originalwerte.

In Abb. 1 ergaben die Originalwerte von *K. Ritser* die Kurve 5, die von uns gefundenen die Kurve 1.

Abb. 1 und Tabelle I zeigen deutlich, daß die von uns erhaltenen Extinktionen niedriger sind. Ferner sieht man, daß oberhalb der Extinktion von 1,2 das *Beersche* Gesetz nicht mehr exakt erfüllt ist. Der bis dorthin geradlinige Verlauf geht in einen sehr flachen Kurvenzug über. Nach unseren Ergebnissen ist daher das Arbeiten oberhalb Extinktionen von 1,2 nicht empfehlenswert.

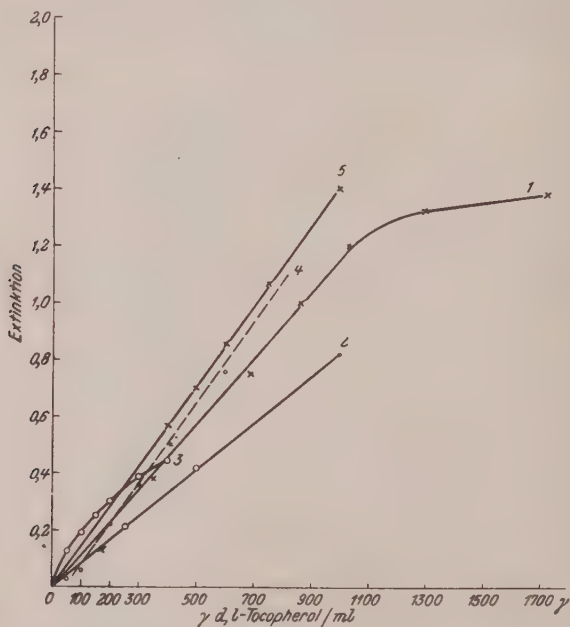


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Menge d,l- α -Tocopherol. Nähere Erklärung Tabelle I.

Die Bestimmung von *Emmerie* und *Engel* in der Ausführungsform von *K. Ritser* läßt sich auf Tocopherolacetat nur nach vorhergehender Verseifung anwenden. Bei der Verseifung entstehen beträchtliche Verluste. So beschreiben *T. Moore* und *J. Tošić*, daß beim Verseifen Verluste bis zu 63% auftreten können. *K. Ritser*, der ebenfalls auf diesen Umstand verweist, führt die Verluste auf die Temperaturempfindlichkeit der Verseifungsprodukte zurück und verwendet, um Überhitzungen zu vermeiden, methanolische Kalilauge, der man etwas Äther zusetzt. Man erhält wohl reproduzierbare Werte, wie *K. Ritser* angibt, sie liegen aber, wie Tabelle I und Abb. 1, Kurve 2, zeigen, um einiges tiefer als die

Werte, die man bei Verwendung von freiem Tocopherol findet. Die Verluste vergrößern sich mit steigenden Tocopherolacetatmengen, die zur Bestimmung angewendet werden. Wir können zwar so hohe Verluste, wie sie *Moore* und *Tobić* erhalten, nicht finden, kommen jedoch bei 1000 γ Tocopherolacetat je Milliliter auf etwa 30%. Diese treten trotz der von *K. Ritsert* angegebenen Vorsichtsmaßnahmen auf.

Bei dem von *Emmerie* und *Engel*, in der Ausführungsform von *K. Ritsert*, angegebenen Verfahren wird die mangelnde Löslichkeit des tocopherolhaltigen Öles in absolutem Äthanol störend empfunden. Aus diesem Grunde haben *F. Grandel* und *H. Neumann* den Zusatz von Benzol, und zwar 5 ml auf 25 ml Lösung gewählt. Die Farbintensität wird mit dem lichtelektrischen Colorimeter bestimmt. Die Ausführung der Methode von *F. Grandel* und *H. Neumann* ist die folgende:

Die Einwaage (z. B. Ephynal, Hofmann-La Roche) wird mit Benzol auf 25 ml verdünnt. Von der Standardlösung wird ein bestimmtes Volumen in ein 25-ml-Meßkölbchen gegeben, mit Benzol auf 5 ml ergänzt und etwa 10 ml Äthanol absolut nachgefüllt. Jetzt fügt man 1 ml α, α' -Dipyridillösung (75 mg α, α' -Dipyridil in 15 ml abs. Äthanol) und 1 ml Eisen(III)-chloridlösung (40 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml abs. Äthanol) zu und füllt mit Äthanol bis zur Marke auf. Nach gründlichem Durchschütteln wird 3 Minuten nach der Zugabe der Eisen(III)-chloridlösung im lichtelektrischen Colorimeter die prozentuale Lichtabsorption gemessen.

Die von *Grandel* und *Neumann* erhaltene Originalkurve ist in Abb. 1, Kurve 3, wiedergegeben. Die Nacharbeitung dieses Verfahrens ergab, daß die Messung mit dem lichtelektrischen Colorimeter ungünstig ist. Die von uns ermittelten Werte der Kurve 4 in Abb. 1 zeigen deutlich die Überlegenheit der stufenphotometrischen Bestimmung, so daß wir, solange kein günstiges Filter für diesen Spektralbereich geschaffen worden ist, die lichtelektrische Messung mit dem Lange-Colorimeter ablehnen müssen. Dies geschieht aus zwei Gründen: Erstens ist der Bereich der Messung in diesem Spezialfall beim Lange-Colorimeter wesentlich kleiner (Extinktion von 0,125 bis 0,455 entsprechend 50 bis 400 γ /ml Tocopherol), und zweitens läßt sich die Abhängigkeit des Tocopherols zur Extinktion nicht linear darstellen. Mit dem Stufenphotometer können Extinktionen zwischen 0,06 und 1,08 entsprechend 100 bis 800 γ /ml Tocopherol gemessen werden. Die Messung bis zu 50 γ /ml Tocopherol gelingt ebenfalls, jedoch sind hier die Meßfehler bereits größer. Es ist das Verdienst *F. Grandels* und *H. Neumanns*, durch Einführung der Mischung Benzol-Äthanol die Methode auch solchen Stoffen zugänglich gemacht zu haben, die sich in absolutem Äthanol nicht lösen. Wir geben dieser Modifikation bei unseren Bestimmungen den Vorzug.

Tabelle II (zu Abb. 2, 3 und 5).

Kurve Nr.	Methode	Einwaage in g	Substanz	Einwaage gelöst in	Zur Bestimmung gel. γ	Extinktion	Vergleichs-lösung	Bemerkung
1	<i>Furter u. Meyer</i>	—	d,l- α -Tocopherol	Abs. Äthanol	—	—	—	*
2	wie 1	0,2579	Evion „Merck“	wie 1	336 672 1008 1344 1680	0,11 0,22 0,33 0,44 0,57	87,5 Vol.-% abs. Äthanol, 12,5 Vol.-% Salpetersäure (ca. 65%ig)	**
3 A B C D	wie 1	0,2579	wie 2	wie 1	336 672 1008 1344	0,10 0,22 0,36 0,47	wie 2	***
4	wie 1	0,2528	wie 2	Iso-butanol	328 656 984 1312 1640	0,07 0,21 0,27 0,43 0,50	wie 2	
5	wie 1	0,2528	wie 2	wie 4	328 656 984 1312 1640	0,00 0,10 0,16 0,27 0,43	87,5 Vol.-% Iso-butanol, 12,5 Vol.-% ca. 65%ige Salpetersäure	
6	wie 1	0,2558	wie 2	3 Teile Iso-butanol, 1 T. abs. Äthanol	334 668 1002 1336 1670	0,11 0,23 0,37 0,44 0,55	wie 2	
6a	wie 1	wie 6	wie 2	wie 6	334 668 1002 1336 1670	0,11 0,22 0,33 0,44 0,55	3 Teile Iso-butanol, 1 Teil abs. Äthanol	
6b	wie 1	wie 6	wie 2	wie 6	334 668 1002 1336 1670	0,12 0,23 0,33 0,44 0,56	Wasser	
7	wie 1	0,2529	wie 2	wie 6	330 660 990 1320 1650	0,08 (0,17) 0,13 (0,29) 0,20 (0,34) 0,23 (0,46) 0,25 (0,49)	wie 6a	†

Tabelle II (Fortsetzung).

Kurve Nr.	Methode	Einwaage in g	Substanz	Einwaage gelöst in	Zur Bestimmung gel. γ	Extinktion	Vergleichslösung	Bemerkung
8	wie 1	0,2548	wie 2	wie 6	332	0,05	wie 6a	††
					664	0,10		
					996	0,14		
					1328	0,20		
					1660	0,29		
9	wie 1	0,2520	wie 2	wie 6	316	0,02	wie 6a	†††
					632	0,06		
					948	0,11		
					1264	0,14		
					1580	0,17		

Alle Werte in 10-mm-Küvette. Filter S 50.

* Siehe Originalangaben von *Furter* und *Meyer*.

** d,l- α -Tocopherol in ölicher Lösung.

*** Die Standardlösung wurde jeweils mit Isobutanol auf 5 ml ergänzt.
A: 1 ml Standardlösung + 4 ml Isobutanol; B: 2 ml + 3 ml; C: 3 ml + 2 ml;
D: 4 ml + 1 ml.

† d,l- α -Tocopherolacetat in ölicher Lösung (eingeklammerte Werte wurden mit der 20-mm-Küvette gemessen). Verseifungsdauer 30 Minuten. Verseifungsmittel s. 8.

†† Verseifungsdauer 10 Minuten. Verseifungsmittel 2 ml 1 n-isobutanolisch-äthanolische Kalilauge (3:1).

††† Ohne Verseifung.

Verseifung von Tocopherolacetat.

Da viele Vitamin-E-Präparate jetzt d,l- α -Tocopherolacetat enthalten, ist die Bestimmung von Tocopherolacetat von großer Bedeutung. Wie weiter oben dargetan wurde, entstehen bei der Verseifung Verluste, die sich mit steigendem Tocopherolacetatgehalt vergrößern. Bei 1000 γ Tocopherolacetat je Milliliter betragen sie trotz vorsichtigen Arbeitens schon 30%. Es wurden Versuche nach einer Angabe von *T. Moore* und *I. J. Tošić*⁶ mit einer Zugabe von 1% Pyrogallol ausgeführt. Dabei wurde in der Weise vorgegangen, daß wir zu der methanolischen Kalilauge, die zur Verseifung verwendet wird, 1% Pyrogallol zusetzten. Die Versuche haben nicht befriedigt. Wir haben im Gegenteil mit diesem Verfahren über 50% Verluste gehabt.

Die von uns angegebene Vorschrift lautet im einzelnen: Standardlösung ist eine absolut äthanolische Suspension oder äthanolisch-isobutanolische Lösung von d,l- α -Tocopherolacetat in 25 ml. Wir verwenden

⁶ *T. Moore* und *I. J. Tošić*, Biochem. J. **37**, Nr. 4. Proc. XIV (1943); durch Chem. Zbl. **1944 I**, 1399.

Einwaagen von etwa 0,5 g von Evion „Merck“; 0,5 bis 3 ml der Standardlösung werden mit 5 ml 1 n-methanolischer Kalilauge versetzt, die 1% Pyrogallol enthält. Man fügt 2 ml Diäthyläther zu. Auf dem siedenden Wasserbad wird mit aufgesetztem Rückflußkühler 20 Minuten lang unter Durchleiten von Stickstoff verseift. Man läßt abkühlen, setzt 10 ml ausgekochtes Wasser zu und schüttelt dann fünfmal mit peroxyd-freiem Äther aus. Der Äther wird einmal mit einer 2%igen Kalium-carbonatlösung und einmal mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird nach dem Abdunsten des Äthers in 5 ml abs. Äthanol gelöst. Nach Zusatz von 1 ml α, α' -Dipyridillösung und 1 ml Eisen(III)-chloridlösung (s. o.) füllt man mit absolutem Äthanol im Meßkolben auf 25 ml auf. Man mißt nach 3 Minuten mit dem Filter.S 50 in der 10-mm-Küvette. Wir folgen also der Vorschrift von K. Ritsert, fügen aber 1% Pyrogallol zu. Die Tabelle III zeigt, daß diese Versuche eine Verschlechterung bedeuten.

Tabelle III. Versuche zur Verseifung mit Zusatz von 1% Pyrogallol.

d,l- α -Tocopherolacetat in γ /ml	Extinktion	Bemerkung
250	0,21	Ohne Pyrogallol verseift
500	0,42	
1000	0,82	Mit 1% Pyrogallol verseift
431	0,21	
862	0,39	
1293	0,86	

Die Bestimmung von Tocopherol unter Verwendung von konzentrierter Salpetersäure.

Die von *Furter* und *Meyer* aufgefundene Reaktion, die diese Autoren zu einer quantitativen Bestimmung des Tocopherols ausgearbeitet haben, wurde von uns ebenfalls zur quantitativen Bestimmung herangezogen. Vor allem konnte eine wesentliche Vereinfachung dadurch erzielt werden, daß die Reaktion in einem Medium durchgeführt wird, das die Öle klar löst und dadurch die Bestimmung mit einer Messung gestattet. Ferner können wir auch Tocopherolacetat in einfacher Weise bestimmen.

Trägt man die in der Originalarbeit von *Furter* und *Meyer* angegebenen Werte in einem Diagramm auf, so erhält man die Gerade 1 in Abb. 2. Man sieht, daß je Gewichtseinheit Tocopherol verhältnismäßig hohe Extinktionen vorhanden sind. Wie die Verfasser angeben, wird dadurch eine gesteigerte Empfindlichkeit des Verfahrens erzielt, und es können sehr kleine Mengen von Untersuchungsmaterial bestimmt werden. Aller-

dings darf man das Wort Untersuchungsmaterial nicht verallgemeinern. Es bezieht sich nur auf die Einwaage von *rein*⁷ d,l- α -Tocopherol. Die Verfasser finden bei 500 γ Einwaage d,l- α -Tocopherol je Milliliter eine Extinktion von 1,046. Diese Einwaage wird mit 5,0 ml abs. Äthanol und 1 ml konz. Salpetersäure versetzt. Löst man aber das d,l- α -Tocopherol in Sesamöl auf, und zwar 1000 γ in 0,33 ml, 2000 γ in 0,66 ml, 3000 γ in 1,0 ml, und suspendiert in der angegebenen Weise in absolutem Äthanol und behandelt mit konzentrierter Salpetersäure, so finden *Furter* und *Meyer* wesentlich niedrigere Extinktionen (Abb. 2, Kurve 2). Für

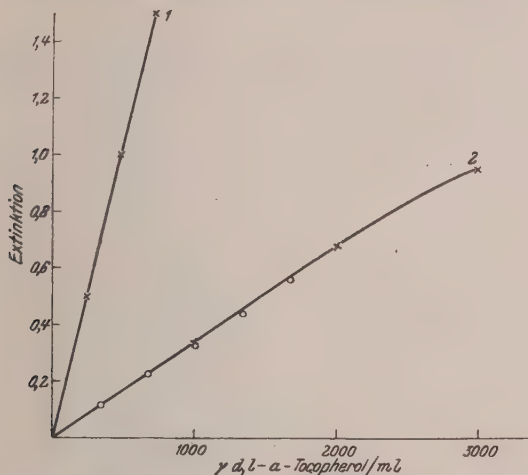


Abb. 2. Kurve 1: Originalwerte von *Furter* und *Meyer* für in Substanz eingewogenes d,l- α -Tocopherol. Kurve 2: Kreuze. Originalwerte von *Furter* und *Meyer* für in Sesamöl eingewogenes d,l- α -Tocopherol. Kurve 2: Kreise. Von uns erhaltene Werte bei Verwendung von Evion „Merck“ (d,l- α -Tocopherol).

1000 γ wird nun nach Summierung der in Äthanol und Aceton erhaltenen Extinktionen ein Wert von 0,341 gefunden. Man müßte aber für 1000 γ unter Berücksichtigung der Werte, die für *reines* eingewogenes d,l- α -Tocopherol, ohne Ölzusatz, erhalten wurden, eine Extinktion von 2,092 erhalten. Voraussetzung ist die Erfüllung des *Beerschen* Gesetzes. Die Extinktion von 0,341 beträgt aber nur 19,4% der zu erwartenden. Dadurch wird natürlich die Empfindlichkeit der Bestimmung beeinträchtigt, denn je Gewichtseinheit von in Öl gelöstem Tocopherol finden *Furter* und *Meyer* nur ein Fünftel der Extinktion im Vergleich zur Anwendung von *reinem* Tocopherol ohne Öl.

Bei der Nacharbeitung des von den Verfassern angegebenen Verfahrens fanden wir bei Anwendung von d,l- α -Tocopherol (Evion „Merck“ oder

⁷ *rein* = d,l- α -Tocopherol in Substanz.

Ephynal „Hoffmann-La Roche“) stets die niedrigen Extinktionen, die für die Öllösung angegeben worden waren (Kurve 2, Abb. 2). Wir haben diese Bestimmung oft wiederholt. Wir glaubten, die hohen Extinktionen, die für *reines* d,l- α -Tocopherol angegeben worden waren, erreichen zu müssen. Durch unsere Versuche, in denen wir durch die Resultate von *Furter* und *Meyer* bestärkt worden sind, kamen wir zu dem Schluß, den die schon öfter Genannten nicht aussprachen, daß das Öl, in dem das Tocopherolacetat bei *Furter* und *Meyer*, bei Merck und Hoffmann-La Roche gelöst ist, einen „farbdämpfenden“ Einfluß auf die Stärke des roten Farbtönen ausübt.

In Abb. 2 gibt die Kurve 1 die Originalwerte von *Furter* und *Meyer* wieder. d,l- α -Tocopherol (Einwaage) wurde in 5 ml abs. Äthanol gelöst. Der Zusatz von 1 ml Salpetersäure geschah tropfenweise. Die Kurve 2 folgt aus den Originalwerten bei Auflösung von d,l- α -Tocopherol in Sesamöl. Die Kurve 2 (kleine Kreise) zeigt die von uns erhaltenen Werte bei Verwendung von Evion „Merck“. Als Evion kommt zur Zeit hauptsächlich Tocopherolacetat in den Handel. Wir verwendeten jedoch das frühere Produkt, das freies d,l- α -Tocopherol enthält. Es zeigt sich, daß die von uns erhaltene Kurve genau mit der Kurve von *Furter* und *Meyer* übereinstimmt, die diese mit Sesamölzusatz erhielten. Es wurde natürlich die Frage aufgeworfen, ob der „farbdämpfende“ Einfluß, wie ich ihn nennen will, nicht von Öl zu Öl wechselt. Dies läßt sich nur mit einem umfangreichen Versuchsmaterial feststellen. Wir glauben annehmen zu dürfen, obwohl unser Material noch zu klein ist, dies verneinen zu können; mit Sicherheit ausschließen können wir dies jedoch nicht.

Bei der von *Furter* und *Meyer* angegebenen Ausführung stört sehr, daß man die Bestimmung auf zweifache Weise durchführen muß, da die meisten Öle in absolutem Äthanol nicht vollkommen löslich sind. Man muß also nach erfolgter Behandlung mit Salpetersäure die Äthanol-schicht mit der Absaugvorrichtung nach *Pregl* (Filterröhrchen) vorsichtig abhebern und den verbleibenden Öltropfen in Aceton lösen. Nach Messung der Extinktionen der äthanolischen und der acetonischen Lösung werden diese addiert und zu Berechnungen verwendet. Diese doppelte Messung wird auch von *Furter* und *Meyer* als unangenehm empfunden und darauf hingewiesen, daß gewisse theoretische Einwände, die sich dabei machen lassen, noch geklärt werden sollen.

Diese Art der Durchführung stellt gegenüber den Verfahren von *Emmerie* und *Engel* und dessen verschiedenen Modifikationen einen großen Nachteil dar. Namentlich die klare und quantitative Trennung einer Flüssigkeitsschicht von einer Ölschicht ist keine angenehme Operation.

Es lag daher nahe, diese Bestimmung zu vereinfachen. Es wurden verschiedene Lösungsmittel versucht und in einer Mischung von 3 Teilen

Isobutanol und 1 Teil abs. Äthanol das für die Reaktion geeignete Medium gefunden. Die Anwendung von reinem Isobutanol als Lösungsmittel erschien im Hinblick auf die Bestimmung von d,l- α -Tocopherolacetat nicht günstig. Wir werden darauf später noch eingehen.

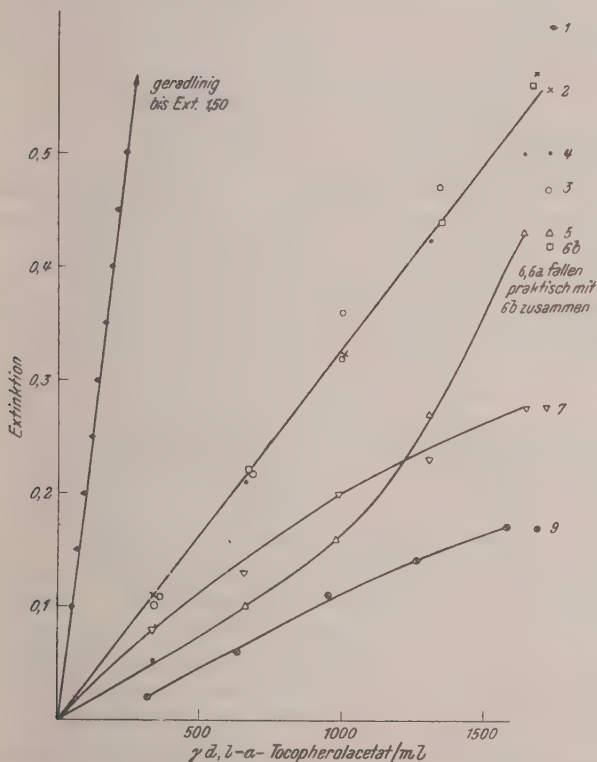


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinction von den Einwaagen d,l- α -Tocopherolacetat, bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Näheres siehe Tabelle II.

Die Kurve 3 in Abb. 3 gibt die anfänglichen Versuche wieder. Die in absolutem Äthanol gelöste Einwaage wurde zunächst jeweils mit Isobutanol auf 5 ml ergänzt. Es kamen dabei 1, 2, 3 und 4 ml Standardlösung zur Verwendung. In allen Fällen blieb die Lösung nach der Reaktion klar und konnte ohne weiteres gemessen werden. Bei den Verfahren von *Furter* und *Meyer* ist namentlich bei hohem d,l- α -Tocopherolgehalt und entsprechenden Ölmengen die Lösung nach dem Abkühlen trübe und es muß durch Filtrieren oder Trocknen diese Trübung beseitigt werden. Während die Werte der Kurve 3 noch nach Auflösung des Toco-

pherols in absolutem Äthanol erhalten wurden, haben wir bei den Werten der Kurve 4 bereits reines Isobutanol zur Herstellung der Standardlösung verwendet. Als Vergleichslösung verwendeten wir die von *Furter* und *Meyer* angegebene. In Kurve 5 wurde als Vergleichslösung eine Mischung von 87,5 Raumteilen Isobutanol und 12,5 Teilen 65%iger Salpetersäure verwendet. Abb. 3, Kurve 5, zeigt deutlich, daß sich diese Vergleichslösung nicht bewährt. In Kurve 6 verwendeten wir das endgültige Gemisch von drei Raumteilen Isobutanol und einem Raumteil absolutem Äthanol zur *Auflösung* des in ölicher Lösung vorliegenden Tocopherols. Als Vergleichslösung wurde die von *Furter* und *Meyer* angegebene verwendet. In der Kurve 6a verwendeten wir als *Vergleichslösung* eine Mischung von 3 Teilen Isobutanol und 1 Teil abs. Äthanol und in Kurve 6b destilliertes Wasser. Bei den Kurven 6a und 6b wurden gegenüber Kurve 6 lediglich die Vergleichslösungen geändert. Die drei Kurven fallen praktisch zusammen (Abb. 3, Kurve 6, 6a, 6b), so daß wir in diesem Falle mit Wasser als Vergleichslösung messen können. Aus diesen Experimenten leiten wir die folgende Versuchsanordnung ab:

Aufstellung der Eichkurve.

Testsubstanz: d,l- α -Tocopherol in Ampullen (Fa. Merck oder Hoffmann-LaRoche); 1 ml enthält 0,03 mg d,l- α -Tocopherol. Durch Dichtebestimmung kann man den Gehalt der Einwaage an Tocopherol berechnen.

Die Einwaage, etwa 0,25 g Öl, wird in 25 ml einer Mischung, bestehend aus 3 Raumteilen Isobutanol und 1 Raumteil abs. Alkohol (in der Folge als Mischung bezeichnet) gelöst. Eine Einwaage von 0,2588 g bei der Dichte 0,9199 enthält in 1 ml Lösung 334 γ d,l- α -Tocopherol.

1, 2, 3, 4 und 5 ml der Standardlösung werden im Schliffreagensglas (Abb. 4) jeweils auf 5 ml mit der Mischung aufgefüllt und 1 ml konz. 65%ige Salpetersäure unter ständigem Umschütteln zugegeben. Man stellt in ein siedendes Wasserbad und läßt vom ersten Aufkochen an 3 Minuten sieden. Dann kühlt man ab und mißt nach 15 Minuten mit dem Filter S 50 in der 10-mm-Küvette. Man kann jedoch die Reaktionslösung mit der Mischung auf 10 ml auffüllen und in der 30-mm-Küvette messen. Dadurch erhöht sich die Extinktion etwa auf das Doppelte. Als Vergleichslösung dient Wasser oder die Mischung.

Bestimmung von tocopherolhaltigen Ölen.

Eine Einwaage, die eine Extinktion von 0,2 bis 0,6 erwarten läßt (in besonderen Fällen kann sie auch niedriger sein), wird in 5 ml der Mischung gelöst und 1 ml konz. Salpetersäure tropfenweise unter stetem Umschütteln hinzugefügt. Sonst verfährt man wie oben. Vergleichslösung ist Wasser bzw. eine ähnlich große Einwaage des Öles in 5 ml Mi-

schung gelöst. Die Eigenfarbe der Öle wird durch die Behandlung der konzentrierten Salpetersäure meist zerstört. Ist dies nicht der Fall, so darf man Wasser nicht als Vergleichslösung verwenden. Im übrigen verweise ich auf die früher erwähnte „farbdämpfende“ Wirkung der Öle, so daß es angezeigt erscheint, nach der von *F. Grandel* und *H. Neumann* angegebenen Modifikation bei erstmalig untersuchten Ölen Kontrollbestimmungen durchzuführen.

Die Bestimmung von d,l- α -Tocopherolacetat.

Weiter oben wurde dargelegt, daß bei der Verseifung von Tocopherolacetat stets Verluste entstehen. Bei Estern muß jedoch die Verseifung immer durchgeführt werden, da auch die Reaktion von *Emmerie* und *Engel* und die von *Furter* und *Meyer* mit dem unverseiften Material nicht gelingt. Die Verseifung in der Ausführung von *K. Ritsert* ist eine umständliche. Will man sie aber durchführen, so erzielt man bei sorgfältigem Arbeiten zwar zu niedere, aber übereinstimmende Werte.

Das Verfahren von *Furter* und *Meyer* auch auf die Bestimmung von Tocopherolacetat auszudehnen, schien wegen der Einfachheit aussichtsreich. Die Verfasser wiesen kurz darauf hin, daß bei längerem Behandeln mit Salpetersäure die Verseifung eintritt. Dies können wir bestätigen, aber der Farbstoff wird dabei auch angegriffen. Als Verseifungsmittel wurde eine 1 n-äthanolisch-isobutanolische Kalilauge gewählt. (Äthanol und Isobutanol standen im Verhältnis 1 : 3.) Diese wird nach einiger Zeit gelb. Wie wir feststellten, stört diese Gelbfärbung nicht.

Aufstellung der Standardkurve.

0,259 g Evion Merck, diesmal d,l- α -Tocopherolacetat, von der Dichte 0,9206, werden mit einer Mischung von 3 Teilen Isobutanol und 1 Teil abs. Äthanol auf 25 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 330 γ Tocopherolacetat. Man nimmt 1,5 ml Standardlösung, ergänzt mit der Mischung auf 5 ml und fügt 1 ml des Verseifungsmittels zu. Man verseift im Stickstoffstrom mit aufgesetztem Glasrohr (Luftkühlung; siehe Abb. 4) während 30 Minuten. Nach dem Abkühlen fügt man 1 ml etwa 65%ige Salpetersäure tropfenweise unter stetem Umschwenken aus einer Pipette zu und erhitzt unbekümmert des weißen Niederschlages, vom Sieden der Lösung angefangen, 3 Minuten. Dann wird abgekühlt und nach 15 Minuten die Farbintensität, am besten in der 30-mm-Küvette mit Filter S 50, gemessen. Die 30-mm-Küvette faßt etwa 10 ml. Man



Abb. 4. Verseifungsprouvette mit Schliff, Luftkühler und Stickstoffleitungsrohr. $\frac{1}{3}$ der nat. Größe.

muß daher das Reaktionsgemisch mit der Mischung auf dieses Volumen auffüllen (Reagensglas mit Marke).

Die Abb. 5 gibt die auf diese Weise erhaltene Kurve wieder. Kurve 7 zeigt, bei Verwendung der 10-mm-Küvette, daß bei 1000 γ Tocopherolacetat je Milliliter die Kurve flach wird. Die Werte der Geraden 8 wurden mit einer Verseifungsdauer von 10 Minuten erhalten. Die beiden Kurven 7 und 8 zeigen den Einfluß der Verseifungsdauer. Die Werte der Kurve 7a wurden bei der Verseifungszeit von 30 Minuten bei Verwendung der 20-mm-Küvette aufgenommen. Auch hier sehen wir eine

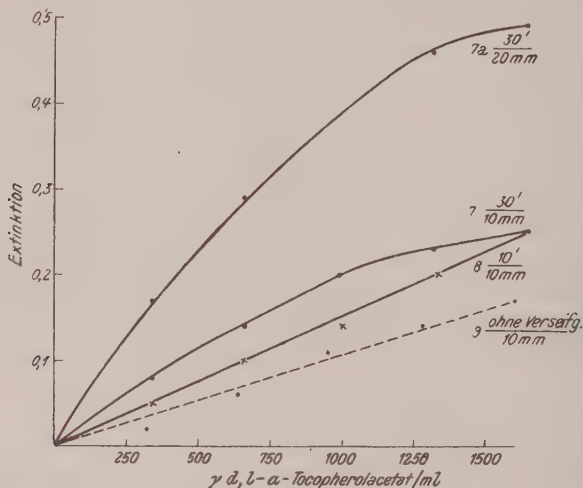


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion von der eingewogenen Menge d,l- α -Tocopherolacetat. Kurve 7: Verseifungsdauer 30 Minuten; Küvettenlänge 10 mm. Kurve 7a: Verseifungsdauer 30 Minuten; Küvettenlänge 20 mm. Kurve 8: Verseifungsdauer 10 Minuten; Küvettenlänge 10 mm. Kurve 9: Ohne Verseifung; Küvettenlänge 10 mm.

Abflachung. Die Werte der Kurve 8 wurden bei einer Verseifungsdauer von 10 Minuten erhalten. Schließlich sind in der Kurve 9 die Werte aufgetragen, die man erhält, wenn Tocopherolacetat nicht verseift wird. Aus der Tabelle II geht hervor, daß innerhalb der von uns gewählten Verseifungsdauer sich keine größere Veränderung zeigt. Das gleiche gilt von der Menge des Verseifungsmittels. Das Verfahren von L. Kofler,⁸ das wir ebenfalls nachgearbeitet haben, befriedigt nicht und ist umständlich.

In der Tabelle IV geben wir Werte wieder, die mit einem tocopherolhaltigen Öl nach verschiedenen Verfahren erhalten wurden.

Frl. Bierbaum Maria danke ich für ihre Mithilfe bei den Bestimmungen.

⁸ L. Kofler, Die Vitamine. Stuttgart 1943. S. 363.

Tabelle IV. Untersuchung eines tocopherolhaltigen Öles nach verschiedenen Verfahren.

Verfahren	Einwaage in g	Extinktion	Extinktion ber. auf 0,1 g Einwaage	γ -Tocopherol je 0,1 g Öl
<i>Furter u. Meyer</i>	0,3954	0,35	0,09	130
	0,4072	0,39	0,10	150
	0,4056	0,37	0,09	130
	0,4066	0,39	0,10	150
	0,3962	0,37	0,09	130
<i>K. Ritsert</i>	0,4062	0,54	0,13	120
	0,4006	0,52	0,13	120
	0,4052	0,59	0,15	130
<i>Grandel u. Neumann</i>	0,2016	0,49	0,24	210*
	0,1981	0,26	0,13	130
	0,2060	0,30	0,15	150
	0,2044	0,29	0,14	140
<i>W. Hurka</i>	0,4014	0,63	0,16	240*
	0,2120	0,18	0,09	130
	0,2016	0,22	0,11	160

* Werte fallen heraus.

Zusammenfassung.

1. Es werden vergleichende Bestimmungen des Tocopherols nach *K. Ritsert*, *F. Grandel* und *H. Neumann* und *Furter* und *Meyer* ausgeführt. Die Ergebnisse werden kritisch betrachtet.

2. Die von *Furter* und *Meyer* angegebene Bestimmung des Tocopherols wird wesentlich vereinfacht und kann für alle Stoffe mit einer Extinktionsmessung durchgeführt werden. Ein „farbdämpfender“ Einfluß des zur Auflösung des Tocopherols verwendeten Öls wird erkannt.

3. Die Bestimmung des Tocopherolacetats wird in einfacher Weise, ohne Ausschüttelung des Tocopherols, durchgeführt.

Die Einwirkung von Kupfersalzlösungen auf weißen Phosphor.

Von
W. Hurka.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Juli 1944.)

Für die Entgiftung des weißen Phosphors durch Anwendung von Kupfersalzen ist es von Bedeutung, die Eintauchzeit des Phosphors in diese Lösung sehr kurz zu halten. Aus diesem Grunde wurde untersucht, ob das p_H einen Einfluß auf die Abscheidungsgeschwindigkeit des Kupfers auf Phosphor besitzt. Für diese Versuche wurde Phosphor in dünnen Stangen verwendet, die einen Durchmesser von 3 mm besaßen. In die Kupfersalzlösung wurden 0,2 g eine bestimmte Zeit eingetaucht und dann, nach Abspülen des Phosphorstückchens mit Wasser, das in der Lösung noch vorhandene Kupfer mikroelektrolytisch bestimmt.

Es wurden folgende Lösungen angewendet: *Lösung I*: eine Lösung, die in 1 ml 10,439 mg Kupfer als Kupfersulfat enthält, wird mit gleichen Teilen eines Citrat-Salzsäure-Puffers gemischt. Es enthalten dann 2 ml der Lösung I 10,439 mg Kupfer; das p_H beträgt 2,0. *Lösung II*: 2 ml der Lösung enthalten 10,405 mg Kupfer als Kupfersulfat, das p_H beträgt 4,0. *Lösung III*: 2 ml der Lösung enthalten 10,423 mg Kupfer als Kupfertetramminsulfat. Das p_H der Lösung beträgt etwa 10. Es wurde kein Puffer zugesetzt. *Lösung IV*: 2 ml enthalten 9,997 mg Kupfer als Kupfertetramminsulfat und 0,814 mg Silber als Silberdiamminchlorid. Das p_H der Lösung beträgt etwa 10. *Lösung V*: Zu 1 ml Lösung, enthaltend 10,827 mg Kupfer als Kupfertetramminsulfat, wird 1 ml eines Glykokoll-Natriumchlorid-Natriumhydroxyd-Puffers zugesetzt. 2 ml Lösung V enthalten dann 10,827 mg Kupfer. Das p_H beträgt 10.

Die Phosphorstückchen wurden an einem dünnen Faden befestigt und verschieden lange in die einzelnen Lösungen gehalten, dann abgespült und das noch in der Lösung verbliebene Kupfer bestimmt.

Die Eintauchzeiten betrugen im allgemeinen 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 und 60 Sekunden, 2, 3, 5, 10, 20, 30 und 60 Minuten, 2, 5 und 15 Stunden. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Abb. 1

Tabelle I.

Lösung	Form des Kupfersalzes	mg Kupfer in 2 ml	mg Silber	p _H	Puffer
I	Kupfersulfat	10,439	—	2,00	Citrat-Salzsäure
II	Kupfersulfat	10,405	—	4,00	—
III	Kupfertetramminulfat	10,423	—	10,00	—
IV	Kupfertetramminulfat	9,997	0,814	10,00	—
V	Kupfertetramminulfat	10,827	—	10,00	Glykokoll-Natronlauge

Die Zahlen I bis V werden sinngemäß in den Abb. 1 und 2 verwendet.

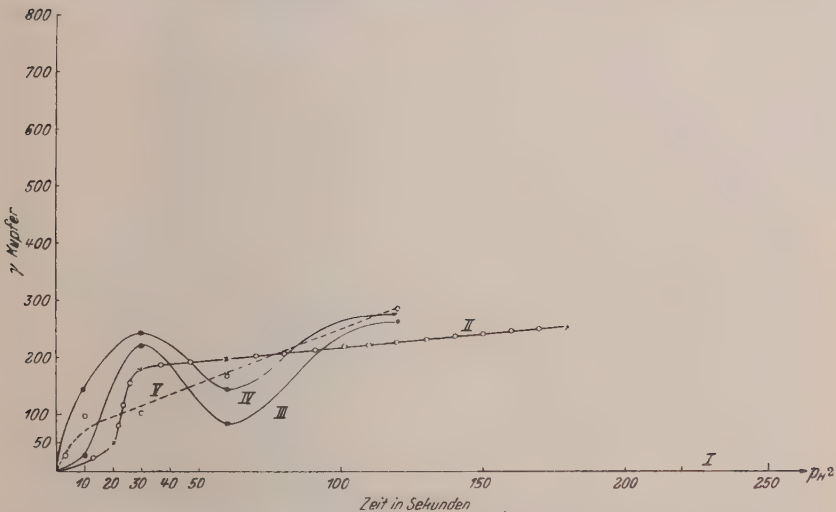


Abb. 1. Geschwindigkeit der Kupferabscheidung in Abhängigkeit vom p_H. Eintauchzeiten bis zu 180 Sekunden. Nähere Erklärungen im Text (Tabelle I).

enthält die kurzen Eintauchzeiten bis zu 180 Sekunden, die Abb. 2 die übrigen. Auf der Ordinate wurden die γ Kupfer aufgetragen, die vom Phosphor in der entsprechenden Zeit aufgenommen worden waren, und auf der Abszisse die Zeit in Sekunden.

Besprechung der Ergebnisse.

Da namentlich die Vorgänge in den ersten 3 Minuten interessieren, werden zuerst die Ergebnisse bei kurzen Eintauchzeiten besprochen. Die größte Kupfermenge wird vom Phosphor in der Lösung IV aufge-

nommen. Das zeigt, daß sich der Zusatz kleiner Silbermengen auf die anfänglichen Abscheidungsgeschwindigkeiten günstig auswirkt. Dann folgen bezüglich der anfänglichen Geschwindigkeit der Kupferaufnahme die Lösungen V, III, II und I. Die Kurve der Lösung I fällt in der Abb. 1 mit der Abszisse praktisch zusammen. Es wird demnach anfänglich beim p_H 2 überhaupt kein Kupfer vom Phosphor aufgenommen. Die rascheste Aufnahme erfolgt unter dem Einfluß von Silbersalzen in einer ungepufferten Lösung vom p_H 10 (Lösung IV). Das Weglassen des Silbers bewirkt, daß die anfängliche Aufnahmegeschwindigkeit sinkt. Interessant ist, daß trotz p_H 10, bei Vorhandensein von Puffern, die Abscheidungsgeschwindigkeit stark verändert ist.

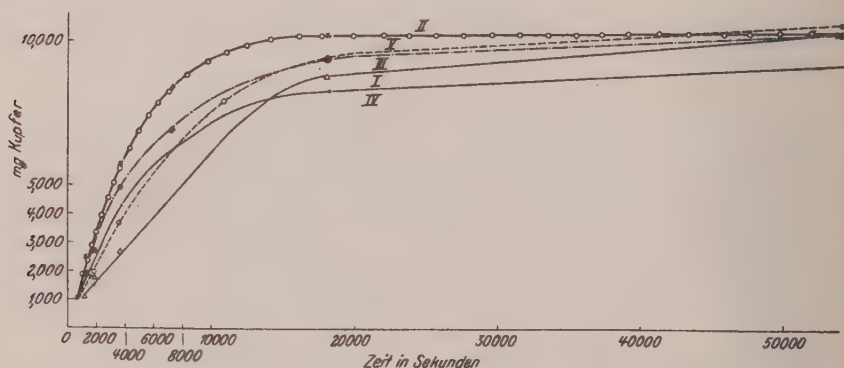


Abb. 2. Geschwindigkeit der Kupferabscheidung in Abhängigkeit vom p_H . Die Kurven beginnen mit 1,000 mg abgeschiedenem Kupfer als Grundwert. Die Spanne zwischen den Kurven der Abb. 1 und Abb. 2 ist ohne Besonderheiten. Nähere Erklärungen im Text (Tabelle I).

Die Kurve II zeigt, daß die kleine anfängliche Abscheidungsgeschwindigkeit auch hier noch zunächst erhalten ist. Zwischen der 20. und 30. Sekunde erfolgt jedoch ein sprunghafter Anstieg. Auffallend ist bei den Kurven III und IV das Minimum bei der 60. Sekunde. Es konnte immer wieder gefunden werden. Es zeigt sich nur in den ungepufferten Lösungen. Wir führen dies auf die Bildung von Ammoniak zurück, das bei Anwesenheit von Luftsauerstoff lösend auf die den Phosphor überziehende Schichte wirkt. In der gepufferten Lösung zeigt sich dieser Effekt nicht.

Aus Abb. 2 erhellt, daß Phosphor in einer Kupfersulfatlösung vom p_H 4 nach etwa 15000 Sekunden die größte Kupferaufnahmefreudigkeit zeigt. Dann folgt die Kupfertetramminsulfatlösung. Man kann sagen, daß bei 14000 Sekunden besondere Unterschiede nicht mehr zu beobachten sind. Nach 54000 Sekunden (= 15 Stunden) ist das meiste Kupfer aus allen Lösungen abgeschieden. Lediglich die Lösung IV zeigt

noch beachtenswerte Kupfermengen. Die Tabelle II gibt die nach 54000 Sekunden verbliebenen Kupfermengen wieder.

Die Tabelle II zeigt, daß nach 54000 Sekunden bei den Lösungen I bis III und V praktisch alles Kupfer aufgenommen wurde. Nur die Lösung IV enthält noch etwa 8,5% der ursprünglichen Kupfermenge. Am wenigsten Kupfer ist in der Lösung II verblieben.

Bildung von Phosphorsäure aus weißem Phosphor.

Um zu überprüfen, in welcher Weise die Bildung der Phosphorsäure unter bestimmten Bedingungen sich vollzieht, wurden weitere Versuchsreihen durchgeführt. Phosphorscheibchen, von denen 1 Stück etwa 0,2 g wog, mit einem Durchmesser von 3 mm, wurden in einem Reagenzglas in 3 ml Wasser gelegt und ein kräftiger Sauerstoffstrom durch das Wasser geleitet. Nach bestimmten Zeitabständen wurde der weiße Phosphor herausgenommen und die gebildete Phosphorsäure stufenphotometrisch bestimmt. In der Tabelle III sind die erhaltenen Werte wiedergegeben. Man sieht, daß sich unter diesen Bedingungen fast keine Phosphorsäure bildet. Die Werte von 0,031 Extinktion zeigen nach Abziehen eines Blindwertes von 0,014, daß in 3 ml 100 γ Phosphor oxydiert wurden. Nähere Einzelheiten siehe Tabelle III.

In der zweiten Versuchsserie wurde geprüft, ob die Phosphorsäurebildung beschleunigt werden kann, wenn man 0,2 g weißen Phosphor in eine 2%ige Kupfersulfatlösung während einer Stunde einlegt. Dieser „verkupferte“ Phosphor wurde in 3 ml Wasser gelegt, aber kein Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Die Tabelle IV zeigt, daß die Phosphorsäurebildung in den ersten 5 Minuten praktisch Null ist. Sie steigt dann langsam an. Dies zeigt die Kurve I (Abb. 3). Nach 20 Tagen sind von 197,8 mg weißem Phosphor 3,1 mg in Phosphorsäure umgewandelt worden.

Führt man die Versuche genau wie in der zweiten Versuchsserie angegeben durch, leitet jedoch Sauerstoff in lebhaftem Strom durch das

Tabelle II. Restkupfermengen nach einer Eintauchzeit von 54000 Sekunden (= 15 Stunden).

Lösung	γ Kupfer
I	180
II	33
III	124
IV	854
V	200

Tabelle III. Einwirkung von Sauerstoff auf weißen Phosphor.

Zeit in Minuten	Extinktion	P oxydiert in mg	Blindwert
5	0,028	0,10	0,014
30	0,032		
60	0,032		
300	0,036		
1440	0,031		
2880	0,030	Mittelwert	
	0,031		

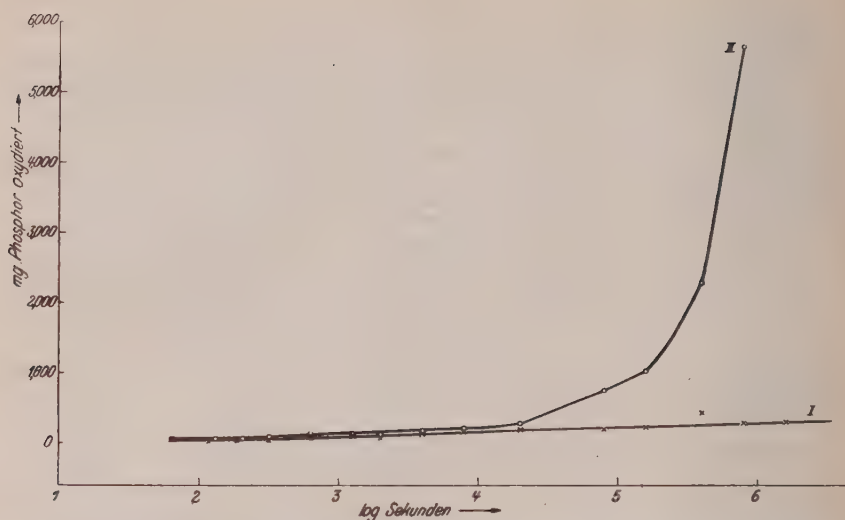


Abb. 3. Phosphorsäurebildung bei „verkupferten“ Phosphor in Abhängigkeit von der Sauerstoffdurchströmung. Kurve 1 ohne Durchleiten von Sauerstoff. Kurve 2 mit Durchleiten von Sauerstoff.

Tabelle IV. Die Einwirkung von Metall auf Phosphor.
Lösung A. 2 g CuSO_4 + 98 g H_2O .

Zeit	Log. Sek.	Einwaage g	Extinktion	Zeit	Log. Sek.	Einwaage g	Extinktion
1 Min.	1,8	0,2130	0,05	2 Std.	3,9	0,2020	0,16
2 „	2,1	0,2026	0,05	5 „	4,3	0,1954	0,18
3 „	2,3	0,2146	0,05	1 Tg.	4,9	0,1835	0,19
5 „	2,5	0,2160	0,05	2 „	5,3	0,2126	0,21
10 „	2,8	0,2070	0,07	5 „	5,6	0,2108	0,41
20 „	3,0	0,1880	0,08	10 „	5,9	0,2100	0,28
30 „	3,3	0,2020	0,11	20 „	6,2	0,2070	0,29
1 Std.	3,6	0,2102	0,14	30 „	6,4	0,1978	0,51

Wasser, so erhält man Werte, die in der Kurve II (Abb. 3) und in Tabelle V wiedergegeben sind. Bereits nach der dritten Minute entfernt sich die Kurve II von der Kurve I. Der Unterschied ist aber erst bei 5 Stunden ausgeprägt. Von diesem Zeitpunkt tritt eine immer rascher verlaufende Bildung von Phosphorsäure ein. Dies hängt augenscheinlich mit der sich vergrößernden H-Ionen-Konzentration zusammen. Die kleine Anfangsgeschwindigkeit der Kupferabscheidung aus Kupferlösungen mit niedrigem p_{H} (2—4) steht zu dieser Beobachtung nicht im Widerspruch. Nach 10 Tagen wird bereits eine Extinktion von 11,2 (es kam die 10mal verdünnte Lösung zur Messung) festgestellt. Dies bedeutet, daß von 218,2 mg

weißem Phosphor 53 mg in Phosphorsäure übergeführt worden sind. Unter Zugrundelegung der Kurve II kann man graphisch bestimmen, daß nach 31 Tagen die gesamte Phosphormenge in Phosphorsäure umgewandelt sein muß. Man sieht also, daß durch das Eintauchen in eine 2%ige Kupfersulfatlösung der Phosphor nach einem Einleitungsstadium rasch oxydiert wird. Die Versuche sind in der Tabelle V wiedergegeben. Die Unterschiede der Messungen mit dem Stufenphotometer und dem lichtelektrischen Colorimeter erklären sich zum Teil durch die verschiedene Schichtdicke.

Tabelle V. Die Einwirkung von Metall auf Phosphor im Sauerstoffstrom.

Lösung A. 2 g CuSO_4 + 98 g H_2O .

Zeit	Log. Sekunden	Einwaage in g	Extinktion im Stufenphotometer	Extinktion im lichtelektrischen Colorimeter
1 Min.	1,8	0,1934	0,05	0,086
2 „	2,1	0,2018	0,05	0,081
3 „	2,3	0,2100	0,05	0,089
5 „	2,5	0,1974	0,07	0,114
10 „	2,8	0,2136	0,11	0,165
20 „	3,0	0,1820	0,12	0,100
30 „	3,3	0,1820	0,12	0,172
1 Std.	3,6	0,2040	0,16	0,300
2 „	3,9	0,2040	0,20	0,400
5 „	4,3	0,2384	0,28	0,600
1 Tg.	4,9	0,2118	0,72	1,400
2 „	5,3	0,2000	1,36	—
5 „	5,6	0,2098	2,38	5,60
10 „	5,9	0,2182	5,2	11,00

Tabelle VI. 0,2 g Phosphor werden unter verschiedenen Bedingungen in 3 ml Wasser eingelegt.

	Phosphor oxydiert in mg
Phosphor, unverkuppert, ohne Sauerstoff	0,100
Phosphor, verkuppert, ohne Sauerstoff	0,135
Phosphor, verkuppert, mit Sauerstoff	0,240
Phosphor, unverkuppert, mit Sauerstoff	0,015

Vergleicht man die in 5 Stunden gebildeten Phosphorsäuremengen, so erhält man die in Tabelle VI wiedergegebenen Werte. Man sieht,

daß sich schon deutliche Unterschiede bezüglich der Phosphorsäurebildung bei Veränderung der Versuchsbedingungen gezeigt haben. Aus diesem Grunde wurden Versuche durchgeführt, bei denen etwa 0,2 g Phosphor in 3 ml sauerstoffdurchströmtem Blute belassen wurden. Die Einwirkungszeit von 5 Stunden wurde aus den weiter oben angegebenen Gründen gewählt, da sich nach dieser Zeit Unterschiede schon deutlich bemerkbar machen.

Für unsere Versuche wurde deshalb Blut gewählt, weil es wahrscheinlich ist, daß der Phosphor auf dem Blutwege in elementarer und oxydierter Form weitertransportiert wird. Um einen Einblick über die Art der Bindung des Phosphors im Blute zu bekommen, wurde folgende Phosphorsäurefraktion bestimmt: 1. Veresterte Phosphorsäure (gesamtsäurelöslicher Phosphor im Serum und im Vollblut). 2. Säurelöslicher-anorganischer Phosphor im Serum und Vollblut. 3. Gesamtposphor im Serum und Vollblut. 4. Lipoidphosphor im Serum und Vollblut.

Versuchsanordnung.

In Reagensgläsern mit Schliffstopfen, die ein bis zum Boden reichendes Gaseinleitungsrohr und ein Gasableitungsrohr besitzen, wurden 3 ml defibriniertes Rinderblut eingebracht. In jedes dieser Reaktionsgefäße kamen etwa 0,2 g Phosphor. Es wurden 6 bis 8 Reagensgläser hintereinander geschaltet. Davon wurden drei bzw. vier nicht mit Phosphor beschickt und dienten zur Kontrolle. Dann wurde Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 1 Blase/Sekunde durch die Röhrchen geleitet. Die auf diese Weise erhaltenen Versuchsergebnisse gibt die Tabelle VII wieder.

Tabelle VII.

Phosphorsäurefraktion	Kontrollen, Extinktion korrigiert	Versuche mit Phosphor, Extinktion korrigiert	Bemerkungen
1. Gesamtposphor, Vollblut	0,52	1,15	Da die Phosphorfraktionen im Serum keine wesentlichen Veränderungen zeigten, wurden sie in dieser Tabelle nicht aufgenommen. Extinktionen korrigiert = Extinktion, bezogen auf gleiche Blutmengen und Küvettenlängen
2. Anorganischer Phosphor, Vollblut	0,32	0,34	
3. Veresterter Phosphor, Vollblut	0,14	0,18	
4. Lipoidphosphor, Vollblut	0,05	0,06	

Die angegebenen Extinktionen sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen, die in demselben Blut gemacht wurden.

Die Werte zeigen, daß der Gesamtphosphor im Vollblut bei den Versuchen, in denen wir Phosphor anwandten, einen Anstieg über 100% zeigt. Die Werte für anorganischen Phosphor im Vollblut und für Lipidphosphor im Vollblut zeigen keine wesentlichen Veränderungen. Hingegen zeigt sich bei der veresterten Phosphorsäure im Vollblut ein Anstieg um etwa 25%. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß neben einer geringfügigen Oxydation des elementaren Phosphors eine Bindung von elementarem Phosphor an die roten Blutkörperchen bzw. an das Hämoglobin stattfindet. Ferner muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß niedere Oxydationsprodukte des Phosphors ebenfalls vorhanden sind.

Unsere Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit der von *Václav Plavec* ausgesprochenen Ansicht, daß eine Bindung des Phosphors an das Hämoglobin stattfindet. Dadurch kann der Phosphor in elementarer Form auf dem Blutwege transportiert werden.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß eine Lösung vom p_H 10,0, die Kupfertetramminsulfat und Silberdiamminchlorid enthält, bezüglich der Abscheidungsgeschwindigkeit des Kupfers auf weißem Phosphor am günstigsten liegt. Dies gilt jedoch nur bezüglich der anfänglichen Abscheidungszeit. Eine Lösung vom p_H 2 eignet sich nicht zum Überziehen von Phosphor mit Kupferphosphid, da die anfängliche Abscheidungsgeschwindigkeit zu klein ist.

Weiter wurde die Phosphorsäurebildung unter verschiedenen Bedingungen untersucht und dabei eine katalytische Wirkung der entstehenden H-Ionen festgestellt. Phosphor zeigt beim Liegenlassen in Wasser mit oder ohne Sauerstoffdurchströmung keine nennenswerte Oxydation. Das gleiche gilt von verkupferten Phosphor, der ohne Sauerstoffdurchströmung keine besondere Oxydation zeigt. Verkupfelter Phosphor, den man in sauerstoffdurchströmtes Wasser legt, zeigt nach einer Induktionsperiode eine sehr starke Phosphorsäurebildung.

Um festzustellen, in welcher Phosphorsäurefraktion des Blutes sich der aufgenommene Phosphor befindet, wurden Oxydationsversuche mit Blut durchgeführt. Dabei zeigt es sich, daß die Vermehrung des Gesamtphosphorsäuregehaltes des Blutes nicht in Einklang zu bringen ist mit der hinter dieser Vermehrung weit zurückbleibenden Erhöhung der übrigen Phosphorsäurefraktionen. Da auch die Phosphorsäurefraktionen des Serums keine nennenswerten Erhöhungen zeigen, muß angenommen werden, daß sich Phosphor in elementarer Form an die Blutkörperchen bzw. an das Hämoglobin bindet.

Frl. *Nora Fransen* und Frl. *Edith Heuer* danke ich für ihre Mitarbeit.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Abscheidungsgeschwindigkeit von Kupfer auf weißem Phosphor in Kupfersalzlösungen bei verschiedenem p_H und wechselnder Pufferung untersucht.

2. Die Oxydation von weißem Phosphor im Blute wird untersucht und gezeigt, daß Phosphor in elementarer Form an die zelligen Blutbestandteile, wahrscheinlich an das Hämoglobin der roten Blutkörperchen, gebunden wird.

Schrifttum.

W. Straub, Z. anorg. allg. Chem. **35**, 460 (1903). — Arch. Pharmaz. **241**, 335 (1903). — Münchener med. Wschr. **90**, 507 (1943). — Ebenda **90**, 629 (1943).

Václav Plavec, Arch. Physiol. **104**, 1 (1904).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Direktor: Prof. Dr. E. Späth.

Die „Ein“-Tropfen-Reaktion.

Eine neue Ausführungsform qualitativer Mikroreaktionen.

Von

Georg Skalos, Athen.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. August 1944.)

Eine große Zahl der mikrochemischen Nachweise, die auf Tüpfelreaktionen beruhen, wird auf Porzellanplatten ausgeführt. Trotz der Vorteile, die diese Methode bietet, wurden in dieser Hinsicht seit langem keine wesentlichen Verbesserungen mehr erzielt.

Wenn ein Tropfen auf eine Tüpfelplatte gebracht wird, so zerfließt er, wie der Querschnitt (Abb. 1) zeigt, und es besteht nur die Möglichkeit.



Abb. 1. a Tropfenform auf einer gewöhnlichen Tüpfelplatte (Durchschnitt). Achsenverhältnisse im Tropfen. b Tropfenform auf einer paraffinierten Schale (Durchschnitt). Achsenverhältnisse im Tropfen.

diesen Tropfen in der Richtung A zu beobachten, während die günstigste Beobachtungsrichtung die Richtung B wäre (*Beersches Gesetz*¹). Für Vergleiche oder Blindproben erweist sich der Abstand der Vertiefungen auf der Tüpfelplatte als ungünstig. Außerdem ist der notwendige Zusatz an Reagenzien in Tropfenform im Verhältnis zur Probenmenge zu groß.

Die von mir vorgeschlagene Methode beruht auf möglichster Erhaltung der Tropfenform (mit Hilfe der Oberflächenspannung und dadurch, daß zwischen dem Probetropfen und seiner Unterlage keine Adhäsion besteht). Sie gestattet eine Blindprobe zwischen Probelösung und Ver-

¹ Vgl. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 6. Aufl. S. 441. Leipzig 1944.

gleichstropfen, die einander dabei praktisch berühren. Endlich bleibt das Volumen der Probelösung nach der Reaktion praktisch unverändert.

Meine Methode setzt also alle oben angeführten Nachteile auf ein Mindestmaß herab und steigert somit die Empfindlichkeit, die Zweck der Mikro-Nachweismethode ist, wesentlich.

Folgende Bemerkung scheint mir noch wichtig: Sowohl der deutsche Ausdruck „Tropfenreaktion“ als auch die englische Bezeichnung „drop reaction“ oder die französische „*réaction à la touche*“ bzw. „*réaction à godet*“ sind im Schrifttum sehr verschiedentlich und zum großen Teil für Reaktionsausführungsformen gebraucht worden, die keineswegs innerhalb eines Tropfens beobachtet werden, sondern die mehrere, oft ziemlich viele Tropfen der Probelösung, des Reagens und verschiedener Zusätze erfordern, so daß man unter Umständen schon ebensogut oder sogar richtiger von einer „Reaktion in kleinem Flüssigkeitsvolumen“ als von einer „Tropfenreaktion“ sprechen könnte. Aus diesen unscharfen Begriffen entstehen viele Mißverständnisse, die der Nomenklatur und der Mikrochemie selbst zum Schaden gereichen.

Den Begriff eines Tropfens gibt uns eine Flüssigkeit, die, nachdem sie ein Kapillarrohr durchflossen hat, im Begriff ist, sich von dessen unterer Öffnung abzulösen. Ein solcher Tropfen stellt eine *Einheit* dar (exakterweise wird noch seine Größe, z. B. ein Tropfen von 0,006 ml, angegeben), und eine typische Tropfenreaktion muß sich dadurch auszeichnen, daß diese Einheit von Volumen und Form möglichst erhalten bleibt. Um die im folgenden beschriebenen Arbeitsweisen, bei denen dies der Fall ist, gegenüber dem verwässerten Sprachgebrauch deutlich abzugrenzen, habe ich sie „*Ein*“-Tropfen-Reaktion genannt und werde zeigen können, daß mit der Zurückführung auf diesen strengen Sinn der Auffassung vom „Tropfen“ sich tatsächlich erhebliche Empfindlichkeitssteigerungen erzielen lassen, so daß auch der praktische Erfolg der klaren Einhaltung der Begriffe offen zutage tritt.

Ich will jetzt auf die Einzelheiten meines Verfahrens eingehen.

Die dabei gebräuchlichen Geräte sind folgende:

Wir nehmen eine gewöhnliche Porzellanschale mit einem Durchmesser von beiläufig 10 cm, werfen 0,4 bis 0,5 g reines Paraffin („p. a.“) hinein und erhitzen die Schale über einer abgeschirmten Flamme, bis das Paraffin schmilzt. Dann entfernen wir die Schale von der Flamme und bewirken durch ununterbrochenes gleichmäßiges Schwenken, daß das erstarrende Paraffin die innere Oberfläche der Schale mit einer zusammenhängenden, gleichmäßigen Schicht überzieht. Zum Schluß gießen wir den Rest des geschmolzenen Paraffins durch den Schnabel der Schale aus. Dadurch überzieht sich auch dieser mit Paraffin, was unbedingt nötig ist, damit die Schale nach der Reaktion vollkommen gereinigt werden kann. (Aus diesem Grunde ist immer ein gewisser Überschuß an Paraffin erforderlich.)

Falls wir einen hellfarbigen oder farblosen Niederschlag oder Trübungen erhalten, so wird statt des Paraffins Pizein verwendet, und zwar nicht nur zur Bildung des Überzugs in der Schale, sondern durchwegs für die ganze folgende Vorrichtung.

Die so vorbereitete Schale wird umgekehrt und in einem sauberen, staubfreien Raume aufbewahrt. Wir können statt der Porzellanschale auch einen Porzellanlöffel oder einen Objektträger oder Ähnliches benutzen. Im Falle der Benützung eines Objektträgers wird der halbe Objektträger in ein Becherglas mit geschmolzenem Paraffin („p. a.“) getaucht, hierauf langsam herausgezogen und, wenn das Paraffin erstarrt ist, die eine der Oberflächen mit Hilfe eines zweiten Objektträgers vom Paraffin befreit und mit einem in Benzol getauchten Stückchen Watte oder besser mit Rehleder vorsichtig gereinigt.



Abb. 2. Paraffinierte Schale mit Glasplättchen für Blindprobe und Vergleichsprobe (Durchschnitt).

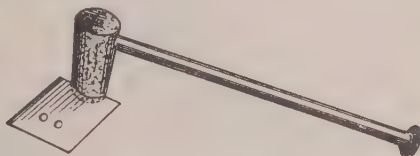


Abb. 3. Kapillarsteigerungsplättchen. (An Kork mit Glasstäbchen befestigt.)

Man wählt diesen Weg, wenn man farbiges Papier als Untergrund benutzen will, ähnlich wie wenn bei Tüpfelreaktionen auf Tüpfelplatten statt einer Porzellanplatte eine Glasplatte² benutzt wird.

Große Sorgfalt ist auf die Wahl der Porzellanschale oder Glasplatte zu legen, denn deren Oberflächen dürfen keinerlei Unebenheiten (Knötchen) aufweisen, wie das so oft bei Porzellanschalen mit schlechter Glasur vorkommt. Ebenso müssen die Oberflächen gründlichst gereinigt werden, denn sie müssen ganz frei von Staub und Fasern sein. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich, die Flächen zum Schluß noch mit einem Stück Rehleder abzureiben.

Falls ein Vergleich oder eine Blindprobe gemacht werden soll, ist folgender Vorgang und folgende Vorrichtung nötig: Man nimmt ein gewöhnliches dünnes Deckglas (18×18 mm), legt es auf einen Objektträger und deckt die Hälfte des Deckglases mit einem zweiten Objektträger zu. Hierauf schneidet man mit einem scharfen Glas (besser mit einem Diamanten) die frei gebliebene Hälfte des Deckglases ab, so daß das restliche Stück die Dimensionen von etwa 9×18 mm hat. Das so erhaltene Glasplättchen wird mit den winkelig abgeboenen Enden³

² H. Schäfer, Mikrochim. Acta (Wien) 1, 144 (1937).

³ Die Enden dieser Pinzette sind $\sqcap$ -förmig.

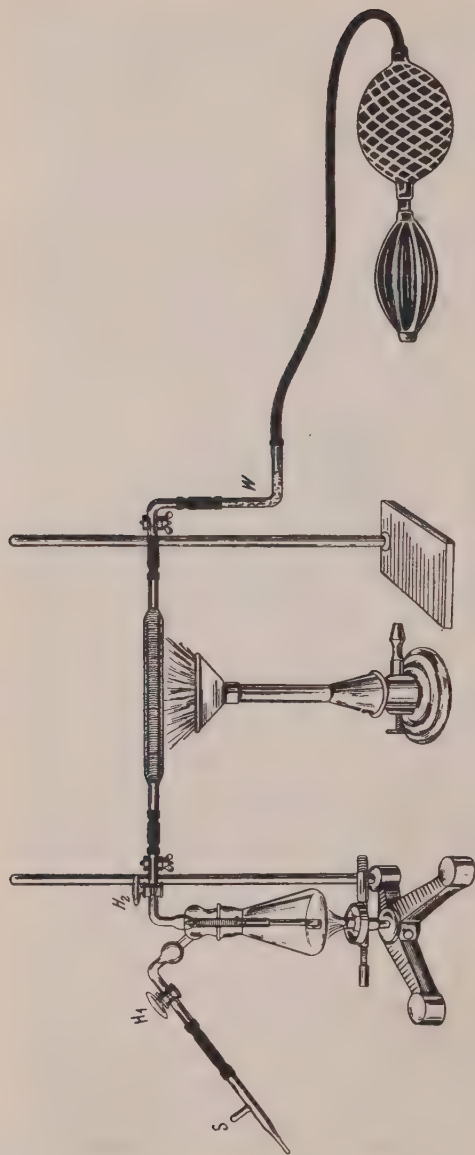


Abb. 4. „Dampfregensflasche“.

einer Pinzette in der Mitte der Längsachse gefaßt und in das geschmolzene Paraffin getaucht; die zwischen den Enden eingeklemmten Teile der Glasoberflächen (beiläufig ein Drittel der Gesamtoberfläche) bleiben frei von Paraffin, während sich dieses rechts und links davon absetzt. Hierauf wird das Glasplättchen mittels der Pinzette senkrecht an der tiefsten Stelle einer nach obiger Art behandelten Porzellanschale (s. Abb. 2) aufgestellt und mit dem Zeigefinger der linken Hand unter leichtem Druck in dieser Stellung festgehalten, während die Pinzette entfernt wird, ehe das Paraffin vollkommen erstarrt ist.

Die obige Anordnung erlaubt einen Vergleich zwischen zwei Tropfen: einerseits dem der schwach gefärbten Probelösung (im Falle großer Verdünnung), andererseits dem von destilliertem Wasser, mit welchem die Blindprobe ausgeführt wird.

Dieser Vergleich gibt weit bessere Resultate als der zwischen zwei Tropfen, die sich in den Vertiefungen zweier benachbarter Porzellanschalen befinden.

Falls wir eine besonders große Empfindlichkeit im Vergleich erzielen wollen, muß folgendes Gerät verwendet werden: Wir tauchen ein Deckglas (18×18 mm) mittels einer gewöhnlichen Pinzette in ge-

schmolzenes Paraffin, ziehen es langsam aus dem Paraffin heraus und halten es so lange mit der Pinzette fest, bis das Paraffin erstarrt ist. Dann legen wir es vorsichtig auf reines Glanzpapier und berühren die Paraffinschicht des Plättchens an zwei nahe dem Rande und parallel dazu liegenden Stellen mit einer heißen Glasspitze so, daß zwei Löcher von einem Durchmesser⁴ von 0,2 mm (Abstand 3 bis 4 mm) in der Paraffinschicht entstehen.

Durch entsprechendes Falten des Glanzpapieres kommt die nicht durchlöchernte Paraffinschicht des Glasplättchens nach oben zu liegen. Dann behandeln wir die zweite paraffinierte Oberfläche so wie die erste und achten dabei darauf, daß die Löcher an die entsprechenden Stellen, also genau über die Löcher der anderen Seite, zu liegen kommen. Auf diese Weise entstehen auf dem Plättchen zwei kreisrunde, durchsichtige Flächen (s. Kapillärsteigerungsplättchen, Abb. 3).

Es bleibt aber noch immer eine dünne Haut von Paraffin an diesen Stellen haften; deshalb müssen sie mit Benzol gereinigt werden, und zwar so, daß man ein winziges Stückchen Filtrierpapier mit Benzol tränkt und dieses mittels einer Glasspitze auf den betreffenden Flächen vorsichtig bewegt, wobei aber die abgrenzenden Kreisflächen scharf bleiben müssen.

Das so vorbereitete Plättchen muß mit einem Griff versehen werden. Dieser kann z. B. aus zwei Objektträgern bestehen, zwischen denen das Plättchen durch etwas Pizein oder Paraffin festgemacht wird, oder aus einem Glasstäbchen mit Kork (Abb. 3).

Wie oben gesagt wurde, soll das ursprüngliche Volumen des Probetropfens unverändert bleiben. Zu diesem Zweck benützen wir vor allem die „Dampfregensflasche“ (Abb. 4).

Diese hat folgende Teile:

Zunächst eine Glasspitze *S* mit angesmolzenem gläsernem Griff, der durch einen Gummischlauch mit dem Verschlußteil des Erlenmeyerkolbens verbunden ist. Dieser Verschluß besitzt ein vertikal in den Kolben ragendes und mit einer Glasfrittenplatte endigendes Rohr. Der Verschlußteil hat zwei Hähne (H_1 , H_2) und ist durch einen Gummischlauch mit einem etwa 12 cm langen Quarzrohr verbunden, das selbst wieder durch ein gebogenes, mit etwas Watte gefülltes Glasrohr *W* mit einer Gummiblase verbunden ist, die den Zweck hat, die im Quarzrohr vorgewärmte Luft in den Erlenmeyerkolben zu senden.

Die „Dampfregensflasche“ arbeitet in folgender Art: Man füllt den Kolben z. B. mit rauchender Salzsäure, rauchender Schwefelsäure, konzentrierter Ammoniaklösung, konzentriertem Bromwasser bzw. mit Brom oder ähnlichen, in der analytischen Chemie gebräuchlichen

⁴ Der Durchmesser hängt von dem anzuwendenden Tropfenvolumen ab.

Reagenzien, die in dampfförmigem Zustand die gleiche Wirkung haben wie im flüssigen. Dann entzündet man die Schmetterlingsflamme, schließt den Hahn *I* und pumpt mittels der Gummibläse langsam die schon vorgewärmte Luft des Quarzrohres in den Kolben, so daß ein kleiner Teil des Reagens verdampft⁵ und in dem Kolben ein höherer Druck entsteht. Hierauf öffnet man vorsichtig den Hahn *I*, so daß das verdampfte Reagens durch die Spitze *S* in einem schwachen Strahl auf den Tropfen ausströmt, der sich in einer (oben beschriebenen) vorbereiteten Schale befindet.

Die vorgeschlagene Vorrichtung hat folgende Vorteile:

1. Auf diese Art erreicht man, daß die Reaktion ausgeführt wird, ohne praktisch das ursprüngliche Tropfenvolumen zu vergrößern.
2. Man erhält die gewünschte Menge des Reagens ohne einen sinnlosen und in vielen Fällen störenden Überschuß.
3. Man wendet das Reagens in chemisch äußerst reinem Zustand an.

Dieser Apparat ist nicht nur für die „Ein“-Tropfen-Reaktion verwendbar, sondern auch bei den bisher üblichen Tüpfelreaktionen auf Porzellanplatten.

Falls das Reagens nicht in den dampfförmigen Zustand übergeführt werden kann, verwendet man es im festen Zustand als Stäbchen (z. B. Kalilauge usw.) oder in Teigform (z. B. Diphenylcarbohydrazid in Äthanol usw.).

Ausführung:

Man bringt einen Tropfen z. B. (0,01 ml) der Probelösung auf die vorbereitete paraffinierte Schale. Ist das Reagens in derselben Flüssigkeit löslich wie die zu untersuchende Substanz, so wird es in festem Zustand benützt. In diesem Falle wird ein Körnchen des Reagens mit Hilfe eines Platindrahtes in den Tropfen der Probelösung gebracht.

Ist das Reagens nicht in demselben Mittel löslich wie die zu untersuchende Substanz, so bereitet man statt einer Lösung des Reagens einen dünnen Teig und bringt mittels eines Platindrahtes eine kleine Menge dieses Teiges in den Probetropfen.

Falls die Reaktion in einem alkalischen Medium ausgeführt werden soll, so bestreichen wir den Probetropfen mit der Spitze eines Kalilaugestäbchens.

Wenn das Reagens ein saures Medium erfordert, so bringen wir die Schale mit dem Probetropfen unter die Spitze der Apparatur (Abb. 4) und lassen die „Dampfreaktionsflasche“ in der oben beschriebenen Art arbeiten, so daß der gewünschte Säuredampf aus der Spitze *S* aus-

⁵ Wenn dies nicht genügt, erhitzt man das Reagens unmittelbar im Erlemeyerkolben mit Hilfe eines Mikrobrenners (Abb. 4).

strömt. In diesem Falle muß, wie schon gesagt wurde, die benützte Säure sehr konzentriert sein.

Will man mit Hilfe von Ammoniak ein alkalisches Medium erhalten, so füllt man die Dampfreaktionsflasche mit konzentrierter Ammoniaklösung.

Oxydationen mit Hilfe von Bromwasser gelingen mit der Dampfreaktionsflasche einwandfrei, indem Bromdampf verwendet wird.

Um uns nun zu überzeugen, ob der Tropfen alkalisch oder sauer ist, führen wir mit Lackmuseide⁶ oder mit einer in eine Lackmuslösung getauchten und dann getrockneten „Filtrierpapierspitze für Akroreaktion“⁷ den diesbezüglichen Nachweis aus.

In vielen Fällen ist die Verdünnung so groß, daß die erwartete charakteristische Farbe unscharf ist. Dann ist eine Blindprobe nötig. Man gießt hierbei den Tropfen aus der Schale, in der er sich befindet, vorsichtig in eine in kleiner Entfernung darunter gehaltene Schale aus, die so vor-



Abb. 5. Querschnitt in senkrechter Richtung zu Abb. 2 (mit Vergleichsprobe). Oben rechts: Gesichtsfeld im dunklen Rohr.

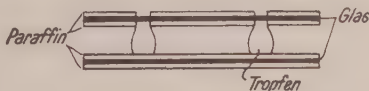


Abb. 6. Vergrößerung der Beobachtungsachse durch das Kapillarsteigerungsplättchen.

bereitet ist, wie es eingangs beschrieben worden und in Abb. 2 dargestellt ist. Durch leichtes Schwenken und durch die Adhäsion zwischen dem Tropfen und der paraffinfreien Stelle des Glasplättchens bleibt der Tropfen an letzterer hängen. In eben dieser Weise befestigt man einen Tropfen destillierten Wassers (die gleiche Menge wie der Probetropfen) auf der anderen Seite des Plättchens, so wie der Durchschnitt (Abb. 5) zeigt.

In senkrechter Richtung beobachtet man mit unbewaffnetem Auge oder besser mit einem dunklen Rohr.⁸ Man erkennt sofort den winzigen Unterschied.

Will man die Empfindlichkeit besonders steigern und die Verschiedenheit der Probetropfen und der Blindprobe schärfer verdeutlichen, so verwendet man das Kapillarsteigerungsplättchen in der Art, wie Abb. 3 zeigt. Man führt die gewünschte Reaktion auf dem paraffinierten Objektträger aus. Etwa 3 bis 4 mm vom Probetropfen entfernt bringt man die gleiche Menge destillierten Wassers auf den Objektträger auf. Hierauf

⁶ F. Emich, Mh. Chem. 22, 670 (1901); 23, 76 (1902)

⁷ G. Skalos, Mikrochem. 31, 263 (1943).

⁸ Ein gewöhnliches Glasrohr von ungefähr 5 mm lichtem Durchmesser, über das ein schwarzer Gummischlauch von der Länge des Rohres gezogen ist.

hält man das Kapillarsteigerungsplättchen so nahe über den Objektträger, daß jeder der beiden Tropfen einerseits durch die Adhäsion der kreisrunden Fenster, anderseits durch den Mangel an Adhäsion zwischen Tropfen und Paraffin und infolge der Oberflächenspannung eine birnenförmige Gestalt annimmt. Man erhält auf diese Weise in der Beobachtungsrichtung eine längere Achse (Durchschnitt Abb. 6). Wenn man den Probetropfen, an dem die Reaktion vorgenommen wurde, und die daneben befindliche Blindprobe mit unbewaffnetem Auge ohne das Kapillarsteigerungsplättchen beobachtet, so unterscheiden sich die beiden Tropfen in ihrer Färbung gar nicht voneinander.

Das Kapillarsteigerungsplättchen aber ermöglicht durch die in der Beobachtungsrichtung erzielte längere Achse, auch diesen geringen Farbunterschied deutlich wahrzunehmen. Nach jedem Versuch muß der Tropfen von der paraffinierten Oberfläche der Schale oder des Plättchens entfernt werden. Die Reinigung erfolgt folgendermaßen: Ein Teig von Seesand (Seesand mit Säure gereinigt und geglüht „p. a.“, Merck) und Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol wird zum Abreiben und destilliertes Wasser zum Nachspülen verwendet. Schließlich reibt man mit Rehlleder nach.

Die obige Methode bietet nicht nur einen vollkommenen Ersatz für Reaktionen auf Porzellanplatten, sondern hat den Vorteil, die Empfindlichkeit im Vergleich zur alten Methode auf das *Doppelte* zu steigern. Auch ist dies die einzige Methode auf dem Gebiet der Tüpfelanalyse auf Tüpfelplatten, die einen Vergleich zwischen zwei winzigen Tropfen (0,006 bis 0,01 ml) ermöglicht.

Der Empfindlichkeitsfaktor, von dem in einer schon veröffentlichten Arbeit⁹ gesprochen wurde, gilt auch für die von mir neu vorgeschlagene Methode.

$$F = \frac{E_P^D}{0,5 \cdot E_G^D} \quad (1)$$

E_P^D = Erfassungsgrenze bei der Reaktion auf Paraffin in D ml Lösung.

E_G^D = Erfassungsgrenze bei der Reaktion auf einer Tüpfelplatte in D ml Lösung, mit dem gleichen Reagens.

Dieser Faktor hängt von der *Endmenge*, die der Probetropfen mit dem Reagens ergibt, und von der Länge der Beobachtungsachse ab.

An Stelle von 0,01 für die Akroreaktion ist im Nenner der obigen Formel für die „Ein“-Tropfen-Reaktion 0,5 zu setzen.

Der Empfindlichkeitsfaktor (F) hat die gleichen Vorteile und Eigenschaften wie bei der Akroreaktion.

⁹ G. Skalos, Mikrochem. 31, 263 (1943).

Tabelle I.

Nr.	Nachzuweisender Stoff in 0,05 ml ¹⁰	Reagenzien	Tüpfelreaktion auf Porzellanplatte		„Ein“-Tropfen- Reaktion		F ¹²
			Erfas- sungs- grenze ¹¹ γ	Grenz- konzent- ration	Erfas- sungs- grenze γ	Grenz- konzent- ration	
1	Wismut	Alkalistannit und Bleisalz ¹³	0,01	$\frac{1}{5\,000\,000}$	0,006	$\frac{1}{8\,600\,000}$	1,20
2	Kupfer	Eisen(III)-thio- sulfat ¹⁴	0,02	$\frac{1}{2\,500\,000}$	0,01	$\frac{1}{5\,000\,000}$	1,00
3	Chrom	Diphenylcarbo- hydrazid ¹⁵	0,25	$\frac{1}{200\,000}$	0,15	$\frac{1}{330\,000}$	1,20
4	Eisen(III)	Kaliumrhoda- nid ¹⁶	0,25	$\frac{1}{200\,000}$	0,13	$\frac{1}{380\,000}$	1,04
5	Cadmium	Dinitrodiphenyl- carbohydra- zid ¹⁷	0,8	$\frac{1}{62\,000}$	0,5	$\frac{1}{1\,000\,000}$	1,25
6	Antimon	Rhodamin B ¹⁸	0,5	$\frac{1}{100\,000}$	0,3	$\frac{1}{160\,000}$	1,20
7	Molybdän	Kaliumxantho- genat ¹⁹	0,04	$\frac{1}{1\,250\,000}$	0,03	$\frac{1}{1\,600\,000}$	1,50
8	Wolfram	Zinn(II)-chlorid	5,0	$\frac{1}{10\,000}$	3,0	$\frac{1}{16\,000}$	1,20
9	Nickel	Dimethyl- glyoxim ²⁰	0,12	$\frac{1}{400\,000}$	0,06	$\frac{1}{800\,000}$	1,00
10	Cer	Phosphormo- lybdänsäure ²¹	0,52	$\frac{1}{90\,000}$	0,30	$\frac{1}{160\,000}$	1,15

¹⁰ Dieses Volumen wurde wegen der Vergleichsmöglichkeit mit den Tüpfelreaktionen auf Porzellanplatten gewählt.

¹¹ Vgl. *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. Leipzig 1938.

¹² Vgl. *G. Skalos*, Mikrochem. **31**, 263 (1943).

¹³ *F. Feigl* und *P. Krumholz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1138 (1929).

¹⁴ *F. L. Hahn* und *G. Leimbach*, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3070 (1922).

¹⁵ *P. Cazeneuve*, C.R. Acad. Sci. Paris **131**, 346 (1900); Chem. Zbl. **1900 II**, 682.

¹⁶ *G. Nadler*, J. prakt. Chem. (1) **99**, 188 (1866).

¹⁷ *K. Heller* und *P. Krumholz*, Mikrochem. **7**, 217 (1929). — *P. Krumholz* und *F. Hönel*, Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 277 (1937).

¹⁸ *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **70**, 400 (1927).

¹⁹ *S. Malowan*, Z. anorg. allg. Chem. **108**, 73 (1914); Z. analyt. Chem. **79**, 202 (1929). — *J. Koppel*, Chem.-Ztg. **43**, 777 (1919).

²⁰ *F. Feigl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 758 (1924); vgl. *A. P. Rollet*, C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 212 (1926); Chem. Zbl. **1926 II**, 1671.

²¹ *A. S. Komarowsky* und *I. M. Körenman*, Mikrochem. **12**, 211 (1932).

Mit Hilfe obiger Methode kann man leicht mit einem Tropfen Problelösung von nur 0,006 bis 0,01 ml arbeiten,²² einer Menge, mit der man auf der gewöhnlichen Tüpfelplatte²³ fast keine Ergebnisse erhalten kann, da so winzige Tröpfchen auf der Tüpfelplatte zerfließen und auf der Vertiefung einen dünnen Film bilden.

Das Diagramm (Abb. 7) zeigt das Verhältnis der Grundflächen des Tropfens auf gewöhnlichem Glas und auf paraffiniertem Glas, selbstverständlich bei der gleichen Menge des Tropfens.

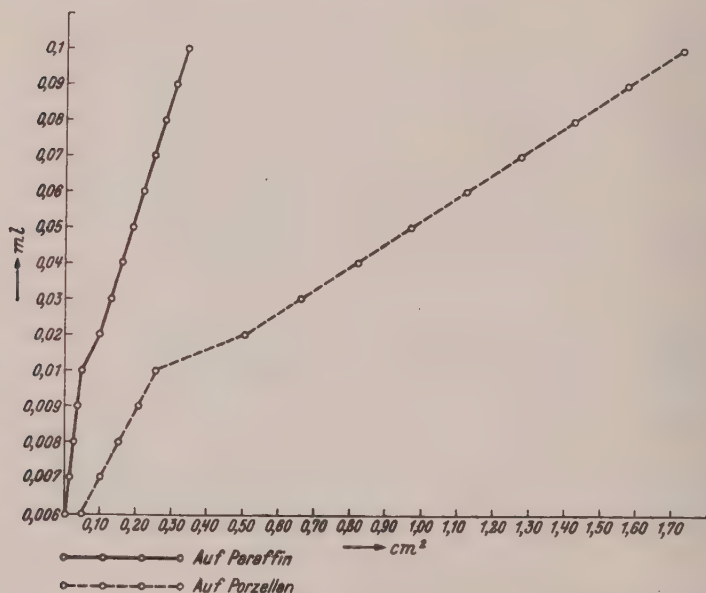


Abb. 7. Auf der Abszissenachse die Grundfläche des Tropfens in cm^2 , auf der Ordinatenachse die Volumina in ml.

Die Messung wird mit folgenden Mitteln durchgeführt: Ein Stück Millimeterpapier wird mit geschmolzenem Paraffin imprägniert. Andererseits wird auch ein zweites Millimeterpapier mit Paraffin imprägniert und, bevor das Paraffin erstarrt ist, zwischen zwei vorgewärmte Objektträger gelegt, die fest an das Papier gedrückt werden, so daß keine Blasen entstehen. Dann läßt man einen Tropfen destillierten Wassers auf das unbedeckte paraffinierte Millimeterpapier und einen zweiten auf die

²² Gewöhnlich stören größere Mengen die Arbeit.

²³ Fast alle auf der Tüpfelplatte ausgeführten Reaktionen werden mit einer Menge von 0,05 ml der Problelösung ausgeführt. Vgl. *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig 1938.

gläserne Deckplatte über dem zweiten paraffinierten Millimeterpapier fallen und mißt die Grundfläche, die jeder der beiden Tropfen besitzt.

Die Messungen, deren Ergebnisse das Diagramm darstellt, wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Das Diagramm zeigt ganz klar, welche Vorteile mittels einer einfachen paraffinierten Oberfläche erzielt werden und welches der günstigste Bereich ist, in dem die Tropfen verwendet werden können.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit weist auf bestimmte Vorteile hin, die bisher in der „Tüpfelanalyse“ („Tropfenreaktionen“) weitgehend vernachlässigt worden sind.

1. Die Erhaltung der Kugelform des Probetropfens.

2. Die Erhaltung des ursprünglich kleinen Volumens des Probetropfens, und zwar mit Hilfe der in der Arbeit beschriebenen „Dampfreaktionsflasche“, wenn es sich um die Zugabe eines dampfförmigen Reagens handelt, oder aber mit Hilfe eines Stäbchens oder Teiges, wenn die zu prüfende Substanz nur in Lösung reagiert, oder wenn sie in einem Mittel gelöst ist, in welchem das Reagens unlöslich ist.

3. Schließlich bietet die neue Ausführungsform eine besonders gute Vergleichsmöglichkeit und Blindprobe.

In der neuen Ausführungsform wird eine Erhöhung der Empfindlichkeit im Vergleich zu dem bisher üblichen Verfahren auf das Doppelte erzielt.

Die Benennung „Ein“-Tropfen-Reaktion wurde vom Verfasser gewählt, weil das Hauptprinzip des Verfahrens darauf beruht, daß im Verlaufe des ganzen Nachweises nur mit ein und demselben Tropfen gearbeitet wird, nämlich dem Tropfen der Probeflösung.

Résumé.

La méthode, traitée dans le présent travail, offre 3 avantages sur les procédés dits «réactions à la touche» («réaction à godets»).

1° La goutte d'essai garde sa forme sphérique.

2° La goutte d'essai garde son volume et cela à l'aide de la «phiole à réactif-vapeur», lorsqu'il s'agit d'un réactif qui peut réagir en état de vapeur. Ou bien, à l'aide d'un réactif en forme d'une «baguette» ou d'une «pâte» lorsqu'il s'agit d'une substance qui ne réagit que dans une solution, ou qui est dissoute dans un moyen dans lequel le réactif est indissoluble.

3° Finalement le nouveau procédé offre une possibilité particulièrement favorable pour la comparaison entre deux gouttes et à un essai blanc.

Le nouveau procédé atteint une sensibilité double en comparaison à celle obtenue par l'ancien procédé.

La désignation de «réaction à goutte unique» fut choisie par l'auteur parce que le principe essentiel de son procédé est basée sur le fait que dans le cours de tout ce traitement on ne travaille qu'avec une goutte unique, c'est-à-dire avec celle de la solution d'essai.

Summary.

The paper before us indicates certain advantages which have hitherto been greatly neglected in the "drop reaction" ("spet Analysis").

1. The maintenance of the spheric form of the test drop.
2. The maintenance of the original small volume of the test drop and that with the aid of the "vaporization reaction flask", if it is question of the addition of a vapourous reagent or with the aid of a small rod or paste if the substance to be examined only reacts in solution or if it is dissolved in a medium in which the reagent is indissoluble.

3. Finally, the new proceeding offers a particularly good chance of comparison and blank test.

According to the new proceeding, an increase to double the amount of the sensitivity, as compared to the proceedings in use heretofore, is attained.

The definition "one drop reaction" was chosen by the author because the chief principle of this proceeding is based on the fact that in the course of the whole test one only works with one and the same drop, that is the drop of the test solution.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.
Direktor: Prof. Dr. E. Späth.

Mikrogravimetrische Trennung von Vanadin und Uran mit nachfolgender Bestimmung des Vanadins als Silberorthovanadat.

Von
Edith Kroupa.

(Eingelangt am 10. August 1944.)

Im Anschluß an zwei frühere Arbeiten,¹ die die Trennung des Urans von Zink und Nickel zum Gegenstand haben, wurde nunmehr auch die Trennung des Urans von Vanadin durchgeführt. Allerdings geschah dies auf einem anderen, als dem ursprünglich beabsichtigten Wege,² da die mikroanalytische Bestimmung des Vanadins als Vanadinpentoxyd nach dessen Fällung mit Cupferron gewisse experimentelle Schwierigkeiten bietet und zudem ein Auswägen des Oxyds wegen des ungünstigen Faktors nicht wünschenswert erscheint. Es wurde vielmehr das von F. Hecht und A. Grünwald³ aus einer von F. Hecht und F. Korkisch⁴ vorgeschlagenen Methode entwickelte Verfahren zur Abtrennung des Urans durch Extraktion des Nitrats mit Äther aus gesättigter Ammoniumnitratlösung angewendet, zumal schon von Hecht und Grünwald festgestellt worden war, daß die Anwesenheit geringer Vanadinmengen dabei die Uranbestimmung nicht beeinträchtigt. Eine gewisse Schwierigkeit bot die verhältnismäßig große Ammoniumnitratmenge bei der Bestimmung des Vanadins. Unter Verwendung reiner Reagenzien konnten schließlich jedoch befriedigende Werte, auch für das Vanadin, erzielt werden. Mangels einer hierfür brauchbaren gewichtsanalytischen Mikromethode zur Vanadinbestimmung wurde ferner eine günstige

¹ E. Kroupa, Mikrochim. Acta (Wien) 3, 306 (1938); Mikrochem. 27, 1 (1939).

² E. Kroupa, Mikrochim. Acta (Wien) 3, 311 (1938).

³ F. Hecht und A. Grünwald, Mikrochem. 30, 279 (1942).

⁴ F. Hecht und F. Korkisch, Mikrochem. 28, 30 (1939).

Bestimmungsform gesucht und durch Modifikation der von *L. Moser* und *O. Brandl*⁵ ausgearbeiteten Makro-Vanadinbestimmung als Silber-orthovanadat in der Tat gefunden.

Versuchsteil.

Mikrobestimmung des Vanadins als Ag_3VO_4 .

Arbeitsweise bei Anwesenheit von 0,5 bis 10 mg V_2O_5 . Die schwach salpetersaure Alkalivanadatlösung, die sich in einem samt Filterstäbchen bei 450° gewichtskonstant getrockneten, etwa 25 ml fassenden Berliner Porzellantiegel C 1 mit außen glasierter Bodenfläche befindet, wird auf rund 5 ml gebracht und mit 0,5 n-Natriumhydroxyd bei Siedehitze tropfenweise bis zur Entfärbung versetzt. Die Lauge bereitet man jeweils frisch aus Natriumhydroxyd in Plätzchen und der entsprechenden Menge Wasser in einem Porzellantiegel; für je 0,1 g NaOH sind 5 ml Wasser erforderlich. Der einfallende Laugentropfen ruft hierbei eine Gelbfärbung hervor, die anfangs beim Umschütteln wieder verschwindet, später aber bestehen bleibt. Sobald die Färbung nicht mehr abbläßt, beginnt man die Laugentropfen zu zählen, da die von da ab bis zur Entfärbung verbrauchte Laugenmenge ein annäherndes Maß für die anwesende Menge an Vanadinsäure darstellt. Für je 15 Tropfen (Tropfen von 0,025 ml) versetzt man mit 1 Tropfen der Lauge im Überschuß. Dann gibt man zur abgekühlten Lösung 1,5 ml einer 10%igen Natriumacetatlösung und fügt nun ein je nach der Vanadinsäuremenge gestaffeltes Volumen an verd. Ammoniak (1:3) zu, und zwar 2 Tropfen (als Grundmenge), vermehrt um 1 Tropfen für je 3 der gezählten Laugentropfen. Anschließend wird nach gutem Durchmischen der nun auf 10 ml zu ergänzenden Lösung unter Umschwenken tropfenweise mit einer 5%igen Lösung von Silbernitrat gefällt, wobei die Reagenzmenge ebenfalls dem anwesenden Vanadin anzupassen ist, so daß man also auf je 3 Tropfen Lauge 0,2 ml der genannten Silbernitratlösung zuzufügen hat. Der Tiegel wird nun mit einem Uhrgläschen bedeckt und auf ein bereits siedendes Wasserbad gestellt, wo er $1\frac{1}{2}$ Stunden verbleibt. (Die Zeit läßt sich auf 1 Stunde verkürzen, wenn man den Tiegelinhalt vorher zum beginnenden Sieden erhitzt, was allerdings zur Vermeidung von Verlusten durch Siedeverzug unter dauerndem Umschwenken erfolgen muß.) Nach jeder halben Stunde schwenkt man gut um, so daß dabei der Niederschlag tüchtig aufgewirbelt wird. Während des Erhitzens verfärbt sich die anfangs hellgelbe Fällung nach Braungelb bis Braun und wird um so dunkler, je weniger Niederschlag vorhanden ist. Nach $\frac{1}{4}$ - bis $\frac{1}{2}$ stündigem Abkühlen der Lösung filtriert man mittels des zugehörigen Filterstäbchens, wäscht 4mal mit heißem Wasser in

⁵ *L. Moser* und *O. Brandl*, Mh. Chem. 51, 172 (1929).

kleinen Anteilen nach, trocknet bei über 100° im Trockenschrank vor und erhitzt schließlich im elektrischen Ofen nach langsamem Anheizen bei 450° bis zur Gewichtskonstanz. Der nach dem Glühen rotbraune gesinterte Niederschlag hat die Zusammensetzung Ag_3VO_4 mit einem Gehalt von 20,74% an V_2O_5 bzw. 11,62% V.

Arbeitsweise zur Bestimmung von Mengen unter 0,5 mg V_2O_5 : Die salpetersaure, etwa 5 ml betragende Alkalinanadatlösung wird wie für größere Vanadinmengen beschrieben in der Hitze mit 0,5 n-Natronlauge neutralisiert, wobei aber wegen der schwachen Eigenfärbung der Vanadatlösung der Zusatz eines Indikators erforderlich ist. Man gibt also ein Tröpfchen (0,02 ml) einer 0,02%igen Methylrotlösung in Alkohol zu und neutralisiert bis zum Umschlag nach Reingelb. Sodann verdünnt man auf 10 ml, läßt abkühlen, fügt 1,5 ml der 10%igen Natriumacetatlösung und 2 Tropfen Ammoniak (1:3) zu und fällt mit 0,5 ml 1%iger Silbernitratlösung. Man erhitzt nun den bedeckten Tiegel $1\frac{1}{2}$ Stunden auf stark siedendem Wasserbad (Umschwenken nach jeder halben Stunde) oder erwärmt auf der Heizplatte bis zum beginnenden Sieden und erhitzt anschließend 1 Stunde den bedeckten Tiegel auf siedendem Wasserbad, und filtriert nach $\frac{1}{4}$ - bis $\frac{1}{2}$ stündigem Abkühlen den schmutzig braunschwarzen Niederschlag mit Hilfe des mitgewogenen Filterstäbchens unter 4maligem Nachwaschen mit je 0,5 ml heißem Wasser. Nach Vortrocknen im Trockenschrank wird bei 450° zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Beleganalysen: Die Titerstellung der mit NH_4VO_3 bereiteten Vanadinlösung wurde durch Eindampfen von 15 bzw. 30 ml im Porzellantiegel, schwaches Glühen, Abrauchen mit 3 Tropfen konz. Salpetersäure im Luftbad und Glühen bei 600° bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt.

Tabelle I.

Nr.	Angew. V_2O_5	Auswaage an Ag_3VO_4	Daraus berechnet V_2O_5	Fehler der Bestimmung	
	Milligramm			γ	%
1	0,090 ₃	0,421	0,087 ₃	—3 ₀	—3,3
2	0,225 ₇	1,072	0,222 ₃	—3 ₄	—1,5
3	0,677 ₀	3,267	0,677 ₅	+0 ₅	+0,0 ₇
4	0,902 ₇	4,361	0,904 ₃	+1 ₈	+0,2
5	2,256 ₇	10,916	2,263 ₆	+6 ₉	+0,3
6	4,513 ₃	21,777	4,515 ₉	+2 ₆	+0,0 ₆
7	5,416 ₀	26,008	5,393 ₃	—22 ₇	—0,4
8	9,026 ₆	43,320	8,983 ₂	—43 ₄	—0,5

Trennung von Vanadin und Uran.

Die gewählte Trennungsmethode nach F. Hecht und A. Grünwald,⁶ bei der das Uranyl nitrat aus gesättigter Ammoniumnitratlösung, der

⁶ A. a. O.

wenige Tropfen Salpetersäure (1:1) zugesetzt worden sind, in einem Extraktionsapparat durch absoluten Äther (Calciumchloridschutzrohr!) aus-gezogen wird, lieferte für das Uran — bei Anwesenheit größerer Vanadin-mengen (über 0,5 mg V) durch doppeltes Ausäthern — ohne besondere Vorsichtsmaßregeln einwandfreie Resultate. Schwieriger gestaltete sich die Bestimmung des Vanadins, das neben unverhältnismäßig großen Mengen Ammoniumnitrat zurückbleibt. Die Zerstörung des in 14 ml gesättigter Ammoniumnitratlösung enthaltenen Ammoniumsalses, wie es bei doppelter Trennung nötig wird, erfordert etwa 9 ml konz. Salzsäure, deren un-verbrauchter Rest wieder durch Salpetersäure zerstört werden muß, worauf noch zur quantitativen Entfernung der Salzsäure ein oftmaliges Abrauchen mit Salpetersäure folgt. Verunreinigungen der Reagenzien wirken sich aber, wie aus der folgenden Arbeitsvorschrift zu ersehen ist, in Unterwerten aus, so daß sich bei nicht sorgsam gereinigten Reagenzien Minusfehler von bis zu 150 γ in der Auswaage, entsprechend etwa 17 γ Vanadin, ergeben könnten. Aus diesem Grunde wurde auch zur Abtrennung kleiner Vanadinmengen, um bei deren Bestimmung den Reagenzien-fehler möglichst herabzusetzen, ein wesentlich verkleinerter Extraktor verwendet, bei dem bei der Extraktion mit nur 3,5 ml der gesättigten Ammoniumnitratlösung gearbeitet werden konnte, was einer Reduktion des besprochenen Fehlers auf etwa die Hälfte entspricht.

Ausführung der Trennung: Die schwach salpetersaure, Uran und Alkalinivanadat enthaltende Lösung wird in einem 20 ml fassenden Jenaer Bechergläschen nach Zusatz von 3 ml gesättigter Ammoniumnitrat-lösung soweit als möglich eingedampft und das ausgeschiedene Ammonium-nitrat durch tropfenweisen Zusatz von Wasser eben wieder in Lösung gebracht. Man spült nun verlustfrei in einen Extraktionsapparat über, dessen (unten verengter) Extraktionsraum bis zum Überlaufrohr 30 ml faßt, indem man 4mal mit je 1 ml der kalt gesättigten Ammonium-nitratlösung nachwäscht. Vorteilhafterweise benutzt man dabei ein Glasstäbchen, mit dem man die geringe Flüssigkeitsmenge an den Wänden hochzieht. Anschließend setzt man das Einsatzrohr ein, schließt das mit absolutem Äther beschickte, etwa 50 ml fassende Ätherkölbchen an, verbindet mit dem Kühler und versieht diesen mit einem Calciumchlorid-rohr. Durch Eintauchen des Ätherkölbchens in ein Wasserbad von 60° wird die Extraktion nun in Gang gebracht (sollten sich Ammonium-nitratkristalle ausscheiden, bringt man sie mit Wasser eben in Lösung) und vom Beginn des Überlaufens an 2½ Stunden fortgesetzt. (Bei Anwesen-heit größerer Vanadinmengen scheiden sich dabei in dem Maße, wie die Salpetersäure in den Äther übergeht, nach intensiver Gelbfärbung rot-braune Flocken ab.) Nach dieser Zeit nimmt man das Schutzrohr ab, läßt das Kühlwasser ausfließen und stellt die Heizung des Wasserbades ab, ohne das Kölbchen aus dem Bade zu nehmen. Nach Erkalten des

Bades wird der Extraktionsapparat vom Kühler gelöst, durch Neigen möglichst viel der überstehenden Ätherschicht in das Kölbchen übergeführt und dieses vom Extraktor getrennt. Man setzt dem Äther, der alles Uran enthält, nun etwas Wasser und Ammoniak bis zum deutlichen Vorwalten des Geruches zu (auf diese Weise verhindert man Verluste durch Hochkriechen der ätherischen Uranlösung) und verdampft auf einem Wasserbad entsprechender Temperatur im Kölbchen zur Trockne. Aus dem Extraktor wird nach Verdunsten des überstehenden Äthers die wäßrige Lösung unter Nachwaschen mit Wasser und Salpetersäure in einen 40 ml fassenden Porzellantiegel gespült und dort möglichst weitgehend eingedampft. Zwecks Wiederholung der Äthertrennung (bei Anwesenheit von über 0,5 mg Vanadin gehen nachweisbare Mengen davon in den Äther über) wird sodann der Uranrückstand aus dem Kölbchen mit Wasser und Salpetersäure wieder in das Bechergläschen gebracht, in dem die Lösung ursprünglich eingedampft worden war, darin zur Trockne verdampft und nach Aufnehmen mit Wasser und 4 Tropfen Salpetersäure (1:1) und Zufügen von 3 ml der gesättigten Ammoniumnitratlösung neuerlich bis zur Ausscheidung von Ammoniumnitrat eingeeengt. Dieses wird wie vorher mit Wasser eben in Lösung gebracht, worauf man die Extraktion in genau gleicher Weise wiederholt. Der Ätherextrakt wird wie beschrieben wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure und Wasser in einen 25 ml fassenden Porzellantiegel übergespült und darin eingedampft. Nach Aufnehmen mit 2 Tropfen Salpetersäure (1:1) und etwas heißem Wasser saugt man die Lösung unter Nachwaschen mit 1 Tropfen Salpetersäure (1:1) und Wasser in einen Jenaer Mikrofilterbecher über, wo anschließend die Bestimmung des Urans nach *Hecht* und *Reich-Rohrwig*⁷ durchgeführt wird.

Die wäßrige Phase der zweiten Extraktion wird zu dem Eindampfrückstand der ersten Ammoniumnitratlösung in den 40 ml fassenden Tiegel gebracht und soweit als möglich eingeeengt, worauf man den Tiegel außen gut mit heißem Wasser abspritzt und in einen entsprechend größeren „Übertiegel“ (etwa 75 ml Fassungsraum) stellt, mit einer gestielten Glaskugel bedeckt und zwecks Zerstörung des Ammoniumnitrats konz. Salzsäure einfließen läßt. Vorerst fügt man 3 ml davon zu, bringt auf ein stark siedendes Wasserbad und setzt, sobald die Gasentwicklung nachläßt, noch zweimal neuerlich jeweils 3 ml davon zu. Nach Zugabe von 9 ml ist etwas Salzsäure im Überschuß vorhanden und man versetzt nun mit 1,5 ml Salpetersäure, beläßt noch so lange bedeckt auf dem Wasserbad, bis keine Verluste durch Verspritzen mehr zu befürchten sind, spült dann die Kugel in den Tiegel ab und dessen Inhalt in den Übertiegel aus

⁷ *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mh. Chem. 53/54, 596 (1929). — Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940. S. 205.

und verdampft die Lösung samt dem mit ihr vereinigten Spülwasser zur Trockne. Der rotbraune Rückstand soll durch geeignetes Abspülen der Tiegelwand während des Eindampfens möglichst wenig an dieser, sondern hauptsächlich am Boden abgeschieden werden, was das nun folgende Abrauchen mit Salpetersäure erleichtert. Um nämlich die bei der Fällung als Silbervanadat störende Salzsäure vollkommen zu entfernen, ist ein anschließendes sechsmaliges Abrauchen mit kleinen Anteilen Salpetersäure (1:1) unbedingt erforderlich. Der Rückstand wird dann mit 4 Tropfen Salpetersäure (1:1) und wenigen Milliliter Wasser aufgenommen und ohne Rücksicht auf geringe nicht gelöste Anteile, wie bei der Vanadinbestimmung beschrieben, mit 0,5 n-Natriumhydroxyd neutralisiert, wobei schließlich eine klare, farblose Lösung resultiert. Man fügt den für die Fällung als Silberorthovanadat erforderlichen Überschuß an Natronlauge zu und saugt die Lösung zur Vanadinbestimmung mit Hilfe eines Filterstäbchens in den dazu vorbereiteten Tiegel über. Das dabei verwendete Filterstäbchen darf auf der Sinterplatte höchstens einen eben erkennbaren gelben Anflug zeigen, da andernfalls größere Niederschlagsmengen an dieser Stelle wesentliche Vanadinverluste bedingen.

Tabelle II.

Nummer	Angew. V			Angew. U			Fehler der V-Bestimmung		Fehler der U-Bestimmung	
	Auswaage an Ag_3VO_4			Auswaage an $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$						
	Daraus berechnet V			Daraus berechnet U						
	Milligramm			Milligramm			%	γ	%	γ
1	5,056 ₆	43,658	5,071 ₆	0,252 ₈	0,764	0,258 ₅	+0,3	+15 ₀	+2,3	+5 ₇
2	5,056 ₆	43,240	5,023 ₁	1,011 ₀	3,002	1,015 ₉	-0,7	-33 ₅	+0,5	+4 ₉
3	3,792 ₅	32,540	3,780 ₁	2,527 ₅	7,473	2,528 ₉	-0,3	-12 ₄	+0,0 ₆	+1 ₄
4	2,528 ₄	21,851	2,538 ₄	5,054 ₉	14,916	5,047 ₇	+0,4	+10 ₀	-0,1	-7 ₂
5	1,264 ₂	10,950	1,272 ₀	2,527 ₅	7,500	2,538 ₁	+0,6	+7 ₉	+0,4	-10 ₆
6	1,264 ₂	10,921	1,268 ₆	7,582 ₄	22,404	7,581 ₈	+0,3 ₅	+4 ₄	-0,0 ₁	-0 ₆
7 ⁸	0,252 ₈	2,143	0,248 ₉	5,054 ₉	14,969	5,065 ₉	-1,5	-3 ₉	+0,2	+10 ₇
8 ⁹	0,252 ₈	2,133	0,247 ₈	7,582 ₄	22,402	7,581 ₀	-2,0	-5 ₀	-0,0 ₂	-1 ₄
9 ⁹	0,126 ₄	1,025	0,119 ₁	10,109 ₈	29,968	10,141	-5,8	-7 ₃	+0,3	+31 ₂
10 ⁸	0,126 ₄	1,063	0,123 ₅	10,109 ₈	29,782	10,078	-2,3	-2 ₉	-0,3	-31 ₈
11 ¹⁰	0,505 ₇	4,339	0,504 ₀	5,054 ₉	14,968	5,065 ₉	-0,3	-1 ₇	+0,2	+10 ₃
12 ¹⁰	0,126 ₄	1,074	0,124 ₈	10,109 ₈	29,842	10,099	-1,3	-1 ₆	-0,1	-10 ₈

⁸ Doppelte Extraktion im großen Apparat.⁹ Einmalige Extraktion im großen Apparat.¹⁰ Einmalige Extraktion im kleinen Apparat.

Es fallen hier offenbar die durch die Reagenzien eingeschleppten Spuren an Eisen und anderen Metallen zum Teil an Vanadin gebunden aus, weshalb nur bei Verwendung reiner Materialien, u. a. auch doppelt dest. Wassers, diese Arbeitsweise einwandfreie Resultate liefert. Die Vanadinbestimmung wird nun genau nach der gegebenen Vorschrift durchgeführt.

Arbeitsweise bei Anwesenheit kleiner Vanadinmengen: Für Mengen unter 0,5 mg Vanadin wurde mit einem Extraktionsapparat kleinerer Abmessungen (Fassungsraum des Extraktors bis zum Überlaufrohr 9 ml und des Ätherkölbchens 20 ml) gearbeitet, wobei je Trennung nur 3,5 ml der gesättigten Ammoniumnitratlösung verwendet wurden und die Extraktionsdauer auf je 1 Stunde beschränkt werden konnte. Zur Zerstörung des Ammoniumnitrats waren dann entsprechend geringere Mengen an Säuren erforderlich, und zwar nach einmaliger Trennung, wie sie für Mengen unter 0,5 mg Vanadin genügt, nur 2,5 ml konz. Salzsäure und 0,25 ml Salpetersäure. Die Vorbereitung und das Überführen der Lösung in den Extraktor erfolgte derart, daß die salpetersaure, Uran und Vanadin enthaltende Lösung mit 1,5 ml Ammoniumnitratlösung eingengt und viermal mit je 0,5 ml davon übergespült wurde. Die sonstige Verarbeitung erfolgte völlig analog der Arbeitsweise in dem größeren Apparat.

Dem Reichsforschungsrat danke ich für die mir zuteil gewordene Unterstützung.

Zusammenfassung.

Es wird eine Trennung von Uran und Vanadin beschrieben, bei der das Uran nach *F. Hecht* und *A. Grünwald* aus schwach salpetersaurer Lösung, die an Ammoniumnitrat gesättigt ist, in einem Extraktionsapparat ausgeäthert wird. Bei Anwesenheit größerer Vanadinmengen ist die Trennung zu wiederholen. Aus dem endgültigen Extrakt wird nach Verdampfen des Äthers das Uran bestimmt, indem man es als Oxychinolat auswägt. Das in der Ammoniumnitratlösung zurückgebliebene Vanadin wird nach Zerstören des Ammoniumsalzes mit Salzsäure und nachfolgendes Abrauchen mit Salpetersäure als Silberorthovanadat gefällt und ausgewogen. Das Verfahren zur Fällung des Vanadins als Ag_3VO_4 von *L. Moser* und *O. Brandl* wurde als Mikromethode ausgearbeitet.

